

TARTU ÜLIKOOL

Loodus- ja tehnoloogiateaduskond

Keemia instituut

Vahur Steinberg

NAFION[®] I KONTSEENTRATSIOONI JA TEMPERATUURI MÕJU HAPNIKU
REDUTSEERUMISREAKTSIOONI KINEETIKALE ERINEVATEL
KATALÜSAATORITEL

Magistritöö

Juhendajad: PhD Eneli Härk

PhD Rutha Jäger

Tartu 2015

Sisukord

Sissejuhatus.....	4
1. Kirjanduse ülevaade.....	6
1.1 Madaltemperatuurne kütuseelement	6
1.1.1 Polümeerelektrolüütmembraan kütuseelement.....	7
1.1.2 Leeliskütuseelement.....	8
1.2 Sideaine Nafion®	9
1.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia.....	12
1.4 Transmissioon-elektronmikroskoopia meetod	13
1.5 Tsükliline voltamperomeetria	13
1.6 Pöörleva ketaselektroodi meetod	14
1.7 Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism aluselises keskkonnas	16
1.8 Temperatuuri mõju lahuse karakteristikutele ja hapniku redutseerumisreaktsioonile	17
1.8.1 Temperatuuri mõju hapniku kontsentratsioonile ja difusioonikonstandile	17
1.8.2 Temperatuuri mõju lahuse kinemaatilisele viskoossusele.....	18
1.8.3 Temperatuuri mõju elektrodipotentsiaalile ja reaktsioonikiirusele	19
2. Eksperimendi metoodika	23
2.1 C(Mo ₂ C) 750 °C süntees.....	23
2.2 20% Pt-C(Mo ₂ C) 750 °C süntees	23
2.3 Elektroodi valmistamine	24
2.4 Elektrokeemiliste mõõtmiste metoodika.....	24
3. Tulemuste arutelu.....	26
3.1 Füüsikalised uurimismeetodid	26
3.2 Hapniku elektrokeemilise redutseerumisprotsessi seaduspärasuste analüüs ja kineetiliste parameetrite määramine erinevatel sideaine kontsentratsioonidel.....	27
3.3 Temperatuuri mõju hapniku elektrokeemilise redutseerumisprotsessi kineetilistele parameetritele ja seaduspärasustele	30

Kokkuvõte.....	33
Summary	34
Kasutatud kirjandus	36
Tänuõnad	41
Lisad.....	42

Sissejuhatus

Kasvav vajadus uute energiatõhusate energiaallikate järele ajendab intensiivset arendustööd kütuseelementidega. Kütuseelemente peetakse peamiseks tuleviku energiaallikateks, mis aitaksid koos efektiivsemate elektrolüüseritega ühtlustada taastuvatest energiaallikatest toodetava elektrienergia kättesaadavust. Kütuseelementidel on traditsiooniliste elektrijaamade ees mitmeid eeliseid, sest neid saab kasutada lokaalselt nii statsionaarsetes kui ka mobiilsetes rakendustes. Mitmekülgsed kasutusvõimalused aitaksid vähendada kadusid elektrienergia jaotusvõrgus, mis suurendaks elektrienergia kasutamise efektiivsust ja vähendaks keskkonna saastamist. Samuti on kütuseelemendid töökindlad ja madala müratasemega. [1-7]

Kütuseelementides kasutatavad elektroodid on keerulise ehitusega. Kesksel kohal on kütuseelementides polümeerelektrolüütmembraan, mille mõlemale poole on kantud katalüsaatori kiht, mis omakorda koosneb poorsest katalüsaatori (elektronjuhist) alusmaterjalist, milleks on enamasti süsinik ning mille kaudu toimub lähteainete ning produktide transport elektroodides [8-20]. Kütuseelemendi maksimaalse efektiivsuse saavutamiseks on seega vaja võimalikult suurt kolme faasi (katalüsaator, lähtegaas ja sideainena kasutatav polümeerelektrolüüt) piirpinda elektroodikihis [8, 10, 21]. Selle saavutamiseks peab kasutatavate elektroodide valmistamisel optimeerima mitmeid parameetreid. Elektroodikihis kasutatava polümeerelektrolüüdi ülesanneteks on ionide transport ja elektroodi tugevuse ning elastsuse tagamine. Liiga suure sideaine kontsentratsiooni ja ebaühtlase jaotuse korral blokeeritakse poorid, mille kaudu toimub lähteainete ja produktide transport, või muudetakse elektrokeemiliselt aktiivne katalüsaatori osake reagentidele kättesaamatuks [8, 10, 21]. Seega täiselemendi kütuse muundamise efektiivsus väheneks nii liiga madala kui ka kõrge polümeerelektrolüüdi kontsentratsiooni korral, seda just eelkõige massitranspordi protsesside aegluse tõttu poorides elektroodikihis.

Katalüsaatorina kasutatava plaatina (Pt) kõrge hinna ning vähesel leidumisel Maal uuritakse aktiivselt võimalusi selle koguse vähendamiseks või asendamiseks elektroodi koostises [4-6, 10, 15, 19, 22-28]. On leitud, et poorse aluspinna kasutamine aitab vähendada kasutatava Pt hulka katalüsaatorikihis efektiivsust kaotamata [5, 15, 21, 29]. Erinevate alusmaterjalide mõju hapniku redutseerumisreaktsiooni aktiivsusele on palju uuritud, kuid kasutatava sideaine mõjule on seni vähe tähelepanu pööratud [6, 8, 10, 30-32]. Sõltuvalt elektroodi tüübist, Pt kontsentratsioonist, katalüsaatorikihi paksusest ja tindi

valmistamisviisist jääb optimaalne sideaine (Nafion[®]) kogus katalüsaatorikihis vahemikku 20-40 massiprotsenti [2, 3, 5, 10, 31, 32].

Käesoleva töö eesmärgiks oli uurida sideaine, Nafion[®], kontsentratsiooni ja temperatuuri mõju ORRi kineetikale aluselises keskkonnas, kasutades katalüsaatori alusmaterjalina molübdeenkarbiidist (Mo₂C) sünteesitud mikro-mesoposet süsinikku [9] ning selle Pt-ga (20 massiprotsenti) aktiveeritud vormi nn komplekskatalüsaatorit [21, 22, 29, 33, 34]. Saadud tulemusi võrreldi kirjanduses avaldatud andmetega.

1. Kirjanduse ülevaade

1.1 Madaltemperatuurne kütuseelement

Kütuseelement on energia muundamise seade ehk energiaallikas, kus keemiline energia muundatakse elektrienergiaks ja soojuseks. Esimene teadaolev kütuseelement valmistati 1838. aastal, kuid kommertsiaalsesse kasutusse jõudis see alles sajand hiljem tänu Apollo kosmoseprogrammile, kus seda kasutati kosmosesüstikute energiaallikana. Kütuseelemente liigitatakse töötemperatuuri (madal- ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$), kesk- ja kõrgetemperatuurised kütuseelemendid) või kasutatava elektrolüüdimaterjali alusel. Põhimõtteliselt on kõik kütuseelemendid ehituselt sarnased. [1-5, 32, 35]

Kuna vee sisaldus polümeerelektrolüüdis määrab laengukandjate juhtivuse, siis on madaltemperatuurse kütuseelemendi töötemperatuur limiteeritud vee keemistemperatuuriga. Töötemperatuuridel üle $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ toimub vee kiire aurustumine, mis põhjustab membraani kuivamise. Liiga madal vee kontsentratsioon membaanis aga vähendab omakorda laengukandjate liikuvust elektrolüüdis. Liiga madal töötemperatuur suurendab massiülekanne aeglusest tingitud ülepinge kasvu ja soodustab elemendi veega küllastumist, mis takistab reagentide jõudmist elektroodidele. Seega on madaltemperatuursetes kütuseelemendis väga oluline kontrollida reaktsiooni käigus tekkivat vee hulka, et tagada võimalikult efektiivne elektrienergia tootmine. [1, 4, 5, 7]

Võrreldes teiste kütuseelementidega on madaltemperatuursete kütuseelementide eeliseks kiirem töötemperatuuri saavutamine ja parem vastupidavus käivitustsüklitele, mis muudab madaltemperatuurse kütuseelemendi huvipakkuvaks energiaallikaks suurustundlikes ning mobiilsetes rakendustes nagu autod, sülearvutid, mobiiltelefonid jpm. [1-5]

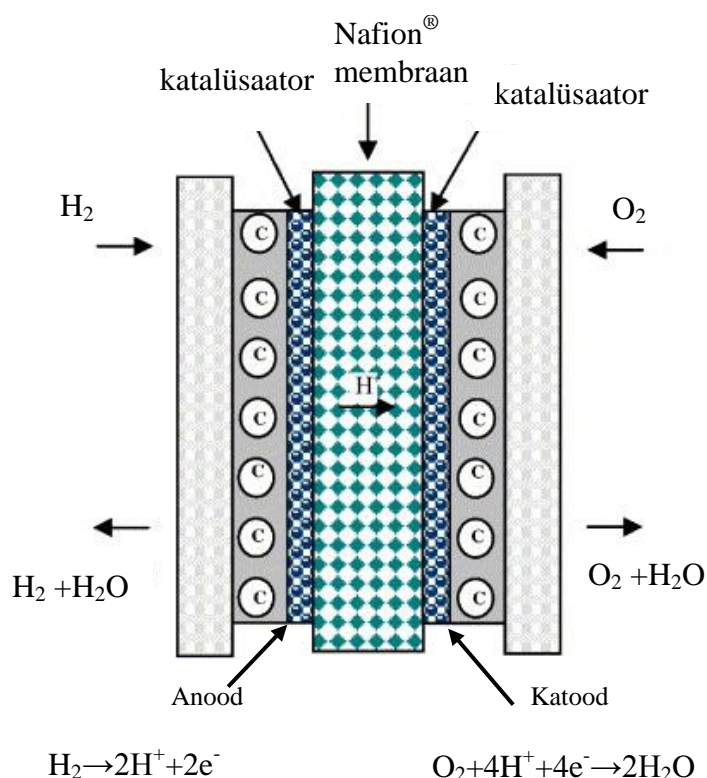
Madaltemperatuursete kütuseelementide suurimaks probleemiks on hapniku redutseerimisreaktsiooni (ORR) aeglus katoodil. ORRi kiirendamiseks on kasutatud erinevaid katalüsaatoreid, millest parimateks on osutunud Pt ning tema sulamid. Nende katalüsaatorite puudusteks on aga kõrge hind ja tundlikkus näo katalüsaatorimürkide (nt. CO, aldehüüdid) suhtes, mis on oluliselt takistanud nende laiatarbekasutusse jõudmist. Elektrodimaterjalide kõrget hinda on püütud vähendada katalüsaatori eripinna suurendamisega, mille abil on võimalik väiksema ainehulgaga saavutada samaväärne kütuseelemendi efektiivsus. Samaaegselt jätkatakse aktiivselt efektiivsemate,

vastupidavamate ning odavamate katalüsaatormaterjalide otsimist ja väljatöötamist. [1-5, 7, 17, 26-27]

1.1.1 Polümeerelektrolüütmembraan kütuseelement

Polümeerelektrolüütmembraan kütuseelemendi (PEMFC) elektolüüdiks on prootonjuhtiv polümeer (nt sulfoneeritud fluoropolümeerid (Nafion®)) (joonis 1 [36]). Madala töötemperatuuri tõttu peavad PEMFCs kasutatavad gaasid (H_2 , O_2) olema väga puhtad, sest kasutatavad katalüsaatorid (Pt ja selle sulamid) on erinevate katalüsaatorimürkide (CO, väävlühendid, halogeenid) suhtes väga tundlikud. Samas on PEMFCi konstruktsioonimaterjalide valik väga lai, kuna madala temperatuuri ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) ja korrodeerivate ainete vähesuse tõttu on korrosiooniprobleemid väikesed. [1-5, 7]

PEMFCi anoodil oksüdeeritakse vesinik (H_2), misjärel liigub tekkinud prooton läbi polümeerelektrolüütmembraani katoodile, kus toimub hapniku redutseerimine ning tekib vesi. Reaktsioonil tekkinud elektronid liiguvad anoodilt katoodile mööda välist vooluahelat, kus tekkinud voolu saab kasutada erinevates rakendustes.



Joonis 1. PEMFC ehituse skeem. [36]

PEMFC efektiivsust vähendab gaaside difundeerumine läbi membraani teisele elektrodile, kuid tahke prootonjuht ja madal töötemperatuur vähendavad seda tunduvalt. Madal töötemperatuur ja korrosiivsete ühendite puudumine võimaldavad PEMFCs kasutada odavaid konstruktsioonimaterjale.

PEMFC puuduseks on optimaalse töötemperatuuri tagamise keerukus, kuna suurtel voolutihedustel on elemendi sisetemperatuur osaliselt kontrollimatu [1]. Seetõttu on vajalik süsteemi töötamisel tekkiva jääksoojuse eraldamine, mille

efektiivne kaaskasutamine energia koo stootmisel suurendab kogu süsteemi efektiivsust [1-5, 7]. Kahjuks on süsteemi jahutamine osutunud üpris keeruliseks insenertehniliseks probleemiks.

Teine suur väljakutse PEMFCde rakendamisel on moodustuva vee hulga kontrollimine. Kuna vesi on ülioluline komponent membraani kõrge prootonjuhtivuse tagamiseks, siis peab PEMFCs balansseerima membraani küllaldase märgumise ning üleujutamise vahel. Madala töötemperatuuri tõttu on vaja kasutada efektiivseid katalüsaatoreid (nagu Pt) ning CO mürgistumise vähendamiseks Pt sulameid (Ru, Ni, Fe) [1, 3-5, 7, 12, 23, 26-28, 32, 37, 38]. Paraku tõstab väärismetallide kasutamine oluliselt täiuselemendi hinda, samuti takistab PEMFCde kommertsiaalset kasutuselevõttu enamikes piirkondades puuduv vesinikuinfrastruktuur [1, 5].

Vaatamata eespool nimetatud puudustele, arendatakse PEMFCte eeskätt mobiilsetesse rakendustesse, kus vajatakse kiiret käivitumist ja on võimalik kasutada puhtaid lähtegaase. Eelkõige üritatakse rakendada PEMFCte transpordivahendites ja kompaktses infotehnoloogia seadmetes. [1-5]

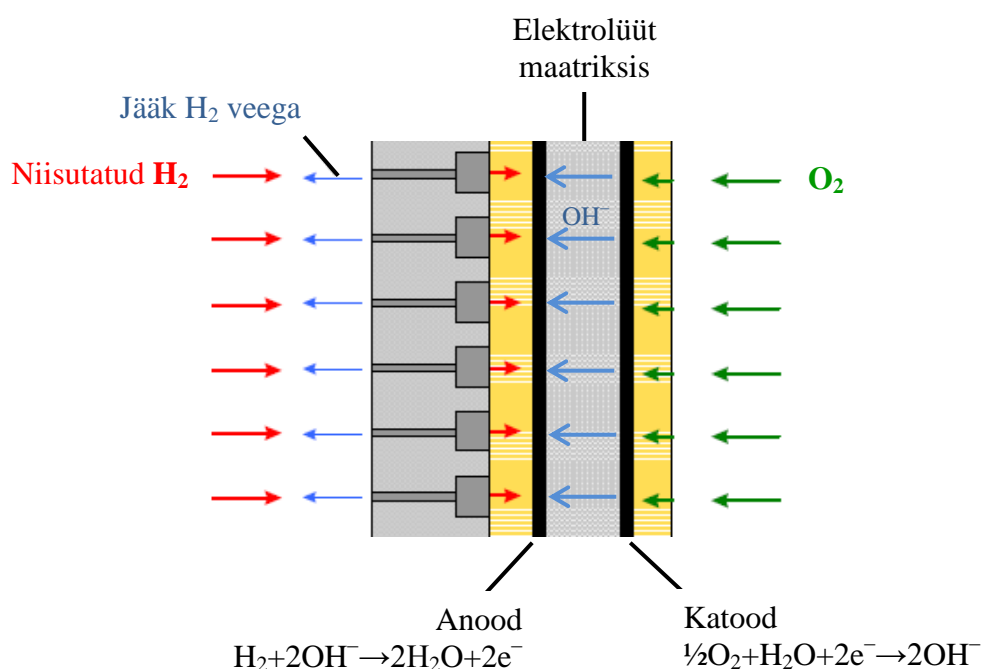
1.1.2 Leeliskütuseelement

Leeliskütuseelement (AFC) oli üks esimesi tänapäevaseid kütuseelemente, mida hakati välja arendama juba 1960ndatel (joonis 2 [1]). Toonane eesmärk oli välja arendada Apollo kosmosesüstiku pardal kasutatav elektrienergiaallikas. Kuigi AFCi on kosmoseprogrammides saanud edu, on maapealsetes rakendustes takistuseks AFCi tundlikkus CO₂ suhtes, sest õhus sisalduv CO₂ reageerib kasutatavate elektrolüütidega (nt. kaaliumhüdroksiid (KOH), NaOH) ning vähendab nende ioonjuhtivust. [1-3, 35, 37]

AFCdes on pikalt kasutatud tahkese maatriksisse viidud vedelaid elektrolüüte, enamasti kontsentreeritud KOH vesilahust asbestis, kuid läbimurded anioone juhtivate tahkete membraanide loomisel (alates 2000-ndate algusest) on märgatavalt tõstnud huvi selle kütuseelemendi liigi vastu [1, 2, 5, 35]. Kuna aluseline keskkond ei ole nii korrodeeriv kui happeline keskkond ja ORR kineetika on aluselises keskkonnas kiirem kui happelises (madalam aktivatsioonenergia), siis on ka katalüsaatorite valik AFCde jaoks laiem (nt Ni, Au, Ag, metalloksiidid, väärismetallid) võrreldes PEMFCdega [1, 2, 21, 26-28, 35, 37, 38].

AFCi korral toimub katoodil hapniku redutseerumine hüdroksiidiooniks (joonis 2). Seejärel liigub OH^- ioon läbi elektrolüüdi anoodile, kus toimub H_2 oksüdeerumine ning vee moodustumine. Elektronid liiguvad ka siin anoodilt katoodile mööda välist vooluahelat.

AFCi eeliseks võrreldes teiste kütuseelementidega on kiire ORR katoodil ning lai valik erinevaid katalüsaatoreid [1, 2, 5]. Kuna AFCi suurim puudus on tundlikkus CO_2 suhtes, siis peavad kasutatavad gaasid olema ülipuhtad ja AFCde eluea pikendamiseks on vaja kasutada äärmiselt kõrge efektiivsusega CO ja CO_2 eemaldamise süsteeme. Kuigi antud protseduur on tehniliselt lihtne, mõjutab see siiski süsteemide suurust ja hinda.



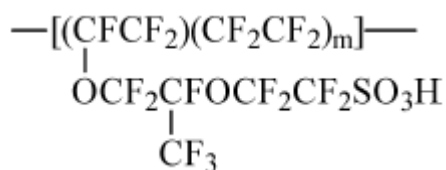
Joonis 2. AFC ehituse skeem. [1]

1.2 Sideaine Nafion®

Nafion® [30] on E. I. DuPont Company poolt 1960ndatel aastatel välja töötatud kopolümeer, mida valmistatakse perfluorovinüüleetri komonomeeri ja tetrafluoroetüleen kopolümerisatsioonil (struktuur on esitatud joonisel 3) [31, 32]. Nafion®ist on saanud enimkasutatav elektrolüütmaterjal PEMFCdes. Ühtlasi oli Nafion® esimene sünteetiline ionomeer.

Nafion®i iseloomustamiseks kasutatakse ekvivalentmassi (EW), mis näitab kuiva Nafion®i peaahele monomeeride ja sulfoneeritud rühmade moolide arvu suhet. Kuna kopolümeeris on võimatu määrata, kuidas jagunevad ahelas erinevad polümeerid, kasutatakse Nafion®i iseloomustamisel EW keskmistatud suurust kogu materjali kohta [31]. Hetkel on

kasutatavaim Nafion[®], mille EW = 1100, mis vastab olukorrale, kus ühe külghela kohta on umbes 14 CF₂ peaahela monomeeri [31].



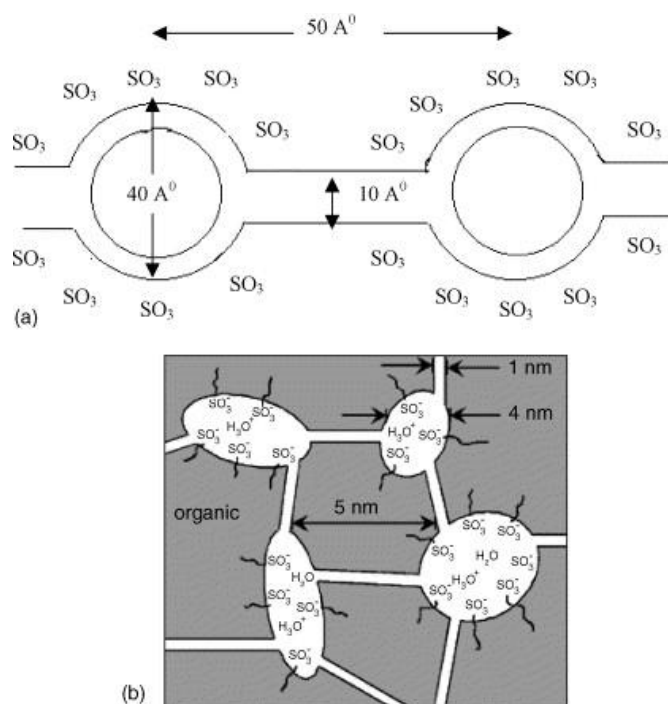
Joonis 3. Nafion[®]i struktuurvalem [31, 32].

Kuna Nafion[®] ei moodusta tõelisi lahuseid, pole selle molekulmassi tavaliste valguse hajumise ja geelkromatograafia meetoditega võimalik leida. Seetõttu määratakse Nafion[®]i molekulmassi harva, kuigi leidub mõningaid määranguid, kus arvutuslik molekulmass jäi 10⁵ – 10⁶ Da vahele [31].

Nafion[®]ile iseloomulikud omadused tulenevad stabiilsest peaahelast, millele on lisatud happelised sulfoonhappe rühmad. Sulfoonhappe rühmade tõttu juhib Nafion[®] hästi katioone (kuid mitte anioone) ja seob oma struktuuri vett, peaahel tagab polümeeri keemilise vastupidavuse lagunemisele normaalarõhul ja madalatel temperatuuridel (<200 °C) [31]. Nafion[®]i kasutamisevõimalused PEMFCs on piiratud, sest Nafion[®] kuivab juba 80 °C juures ja seega membraani mehaaniline tugevus ja prootonjuhtivus väheneb (kuigi mõningane ioonjuhtivus säilib isegi kuni 190 °C-ni) [7, 31, 32].

Nafion[®]i kasutatakse laialdaselt nii PEMFCs prootonjuhtiva membraanina kui ka elektrootide katalüsaatorikihis sideainena ja prootonjuhina. Seetõttu ajendab Nafion[®]i edasist uurimist ja modifitseerimist vajadus parandada tema omadusi reaalses süsteemides kasutamiseks, kuid selleks on oluline detailsemalt uurida materjali keemilise mikrostruktuuri ja morfoloogia mõju [31]. Nafion[®]i efektiivsemaks kasutamiseks kütuseelemendis on oluline saavutada maksimaalne prootonjuhtivus süsteemi töötamisel 80 °C juures (st võimalikult kõrgel temperatuuril). Selleks on vaja kontrollida elemendis tekkivat vee hulka, hüdratatsiooni stabiilsust kõrgel töötemperatuuril, elektroosmootset rõhku ja mehaanilist, termilist ning oksüdatiivset stabiilsust [7, 31, 32]. Seetõttu üritatakse Nafion[®]i modifitseerida, kuid materjali keemiline varieerimine on limiteeritud ja produkti hind peab jääma piisavalt madalaks tööstusliku tootmise jaoks [31]. Kuigi on välja töötatud ka konkureerivaid ionomeere, on seni sobivaimate omadustega prootonjuhtivaks membraaniks osutunud Nafion[®] ja seda kasutatakse võrdlusmaterjalinateiste ionomeeride omaduste hindamisel [7, 31].

Nagu eelnevalt mainitud, on Nafion®i sisaldava membraaniioonjuhtivuse ja vastupidavuse säilitamisel PEMFC-s oluline kontrollida membraani hüdratatsiooni, sest vee olemasolul keskkonnas on nii prootonid kui ka sulfoonhappe rühmad solvateeritud olekus ning see omakorda mõjutab tugevalt prootonite liikumise mehhanismi. Vee liikumise (massitranspordi) mõistmiseks ja optimeerimiseks Nafion®-membraanis on kasutatud neutronhajumise ja röntgendifraktsioonanalüüsi ja läbi viidud hulgaliselt kvalitatiivseid ning kvantitatiivseid mudelanalüüse [32]. Saadud uurimustööde tulemusena on loodud Nafion®i struktuuri iseloomustavaid lihtsustatud mudeleid, mille abil iseloomustatakse membraanides toimuvat difusiooni ja prootonjuhtivust mikroskoopilisel tasandil, võttes arvesse ka pooride ja elektriväljade mittehomogeensust ning mikroskoopilisi struktuuriefekte. Tänapäevase kasutatava struktuurimudeli lõi 1980ndate algul Gierke ja Hsu (joonis 4a) [31, 32].



Joonis 4. a) Nafion®i klaster-võrgustiku model ja b) juhusliku võrgustiku model [32].

Gierke ja Hsu poolt esitatud klaster-võrgustiku (*cluster network*) mudeli nimi tuleneb tekkinud pooride omavahelistest ühendamistest lühikeste kitsaste kanalitega, mis soodustavad materjalis ionide difusiooni ja seega ka prootonjuhtivust [32]. Esitatud mudelis kasutatakse pööratud mitsellidega struktuuri, milles eristatakse alasid, kus toimubioonvahetus. Need alad moodustavad sfäärilisi klastreid ja poore ning on hüdrofoobsest peaahest ruumiliselt eraldatud. Kuiva materjali korral saadi keskmiseks klatri raadiuseks 1,8 nm ja selle moodustavad poori sisepinnal olevad ~26 SO₃⁻ rühma. Leiti, et märgudes kasvab poori suurus

kuni 4 nm-ni ja SO_3^- rühmade arv kasvab ~70-ni ning modelleeritud ruum on täidetud ~1000 veemolekuliga (millest umbes 50% on SO_3^- solvaatkattes ning ülejäänud nn „vaba“ vesi) ning pooridevaheliseks ühenduskanalite läbimõõduks ja pikkuseks saadi ~1 nm [32]. Märkumisel toimuva paisumisega saab seletada ka materjali prootonjuhtivuse muutumist erineva veesisalduse korral. Teooria kohaselt leidub membraanis kriitiline vee hulk, millest alates on ionide transport raskendatud pikendatud läbipääsude puudumise tõttu [32]. Klaster-võrgustiku mudeli edasiarendusena on välja pakutud juhusliku võrgustiku mudel (joonis 4b), kus kanalite võrgustik pole materjalis ühtlane, vaid leidub kohti, kus hüdrofiilsete kanalite võrgustik on tihedam ja kohti, mis on hüdrofoobsemad [32].

1.3 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneerivat elektronmikroskoopiat (SEM) kasutatakse erinevate materjalide ja nende pindade topograafiliseks visualiseerimiseks. Lisaks visualiseerimisele on võimalik eristada ka pinna lähedal olevate suure aatommasside erinevusega elementide jaotust uuritavas materjalis. Kujutise saamiseks skaneeritakse pinda elektronkiirte kimbuga, mille tekitatavate tagasipeegeldunud ning ainst välja löödud sekundaarsete elektronide abil luuakse materjalist kujutispilt.

Pinna topograafiast annavad täpsemat infot sekundaarelektronid, millel on madalam energia kui primaarkiire elektronidel ja suudavad seega väljuda pinnalähedastest kihtidest. Nende hulk sõltub objekti pinnatopograafiast antud punktis, kuid vähesel määral ka pinnal olevatest elementidest (saagis ligikaudu 0,1) [39]. Tugevalt hajunud sekundaarelektronide kimp juhitakse detektorisse positiivselt pingestatud Faraday võrguga [11, 39, 40].

Tagasipeegeldunud primaarkiire elektrone nimetatakse tagasipeegeldunud elektronideks, mis on eelnevalt proovis mitmeid kordi elastselt põrganud ning väljuvad ainst vähe hajunult primaarkiire sihis. Tagasipeegeldunud elektronidel on kõrge energia ja seega võivad nad väljuda sügavamatest proovikihtidest kui sekundaarelektronid [11, 39]. Tagasipeegeldunud elektronide signaalitugevus sõltub proovikihi aatomnumbrist: mida suurema aatomnumbriga elemente interaktsiooni ruumala sisaldab, seda rohkem elektrone tagasi peegeldub [39]. See efekt koos kristallides toimuva tunnelleerumisega põhjustab koostise ja kristallatsioonitasandite kontrasti [39].

Töös kasutati kõrglahutusega skaneerivat elektronmikroskoopi (HRSEM) Helios NanoLab 600, millele on energiadiispersiivse röntgenspektroskoopia (EDS) läbiviimiseks lisatud X-

Max 50 mm SDD analüsaator ning EDS spektreid analüüsiti Aztec 1.0 tarkvaraga. Mõõtmised teostati kõrgvaakumrežiimis.

1.4 Transmissioon-elektronmikroskoopia meetod

Transmissioon-elektronmikroskoop (TEM) on üks võimsamaid materjalide uurimise vahendeid mikro- ja nanoskaalas. TEM võimaldab õhukesi materjale läbivate elektronide abil lokaalselt hinnata ja määrata materjali struktuuri, koostist ja teisi füüsikalisi-keemilisi omadusi.

Kujutise resolutsiooni ja maksimaalset suurendust mõjutavad enim objektiivi läätse kromaatilised ja sfäärilised aberatsioonid. Võimalikult selge kujutise saamiseks peab uuritav proov olema õhuke (süsinikmaterjalide korral < 100 nm) [11]. Tänapäevane kõrgtasemeline TEM aparatuur võimaldab üliõhukeste ja korrastatud struktuuriga proovide korral saavutada ka aatomlahutust (kõrglahutus transmissioon-elektronmikroskoop (HRTEM)). TEM analüüsis kasutatakse difrakteerunud elastselt hajunud elektrone ja kujutise vaatlemiseks kasutatavad 2 peamist viisi on hele- ja tumevälja režiimid [11].

Magistritöös kesksel kohal oleva Pt-ga aktiveeritud katalüsaatori iseloomustamiseks on kasutatud FEI Tecnai T12 transmissioon elektronmikroskoopi, pildid on tehtud Nafioni lisandita materjalil [21,22].

1.5 Tsükliline voltamperomeetria

Tsükliline voltamperomeetria (CV) on laialdaselt kasutatav elektrokeemiline mõõtmismeetod, mis annab informatsiooni keemiliste reaktsioonide ja süsteemide kineetiliste ning termodünaamiliste parameetrite kohta. CV korral muudetakse elektroodi potentsiaali lineaarselt ajas ning mõõdetakse põhjustatud voolutugevuse muutust. [41, 42]

Voltamperogramme mõõdetakse kolmeelektroodses süsteemis, kus mõõtmisel muudetakse potentsiaali võrdlus- ja tööelektroodi vahel ning voolutugevust mõõdetakse abi- ja tööelektroodi vahel. Joonistel esitatakse enamasti voolutugevuse sõltuvus elektroodi potentsiaalst. Keemiliste reaktsioonide uurimisel kasvab voolutugevus reagendi/reagentide redutseerumispotentsiaalile lähenedes ning selleni jõudes kahaneb järsult elektroodi pinnalähedase kaksikkihi laengukandjatest vaesumise tõttu. Vastassuunalisel elektroodi potentsiaali muutmisel toimub pöörduva reaktsiooni korral sarnane voolutugevuse kasv kuni oksüdeerumispotentsiaalini jõudmiseni, kuid voolu (protsessi) suund on vastupidine. Ideaalselt pöörduvate reaktsioonide korral on redutseerumis- ja oksüdeerumisprotsesside

voolutiheduste maksimumid (piigid) ühe elektroni üleminekul 58 mV nihkes [41, 42]. Registreeritav vool koosneb kahest komponendist: nn Faraday (tingitud laenguülekande protsessidest) ja elektrilise kaksikkihi laadimise nn mahtuvuslikust voolust. Seega kogu vool I on avaldatav:

$$I = I_C + I_F = C_d \frac{dE}{dt} + I_F = \nu C_d + I_F, \quad (1)$$

kus I_C - mahtuvuslik voolutugevus, I_F - Faraday voolutugevus, C_d - elektrilise kaksikkihi diferentsiaalne mahtuvus, E - elektroodi potentsiaal, t - aeg ning ν - potentsiaali laotuskiirus. [41, 42]

1.6 Pöörleva ketaselektroodi meetod

Pöörleva ketaselektroodi meetod (RDE) on üks eelistatumaid ja lihtsamaid meetodeid kontrollimaks lähteainete massitransporti elektrodile, võimaldades samas arvutada toimuvate reaktsioonide kineetilisi parameetreid [18, 41-43]. Kuna elektroodi pöörlemisel voolab vedelik elektroodi pinna lähedal laminaarselt (joonis 5), siis reagentide reaktsioonikiirus on difusioonlimiteeritud alas sõltuv vaid reagentide difusioonist elektroodi pinnale ning massitransport on ühtlane üle kogu elektroodi pinna. Sellistes tingimustes iseloomustab massitranspordi poolt limiteeritud protsessi kiirust piiriline difusioonivool, mis leitakse Levich'i valemist [41-43]:

$$j_d = 0,62nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\vartheta^{-1/6}c_i, \quad (2)$$

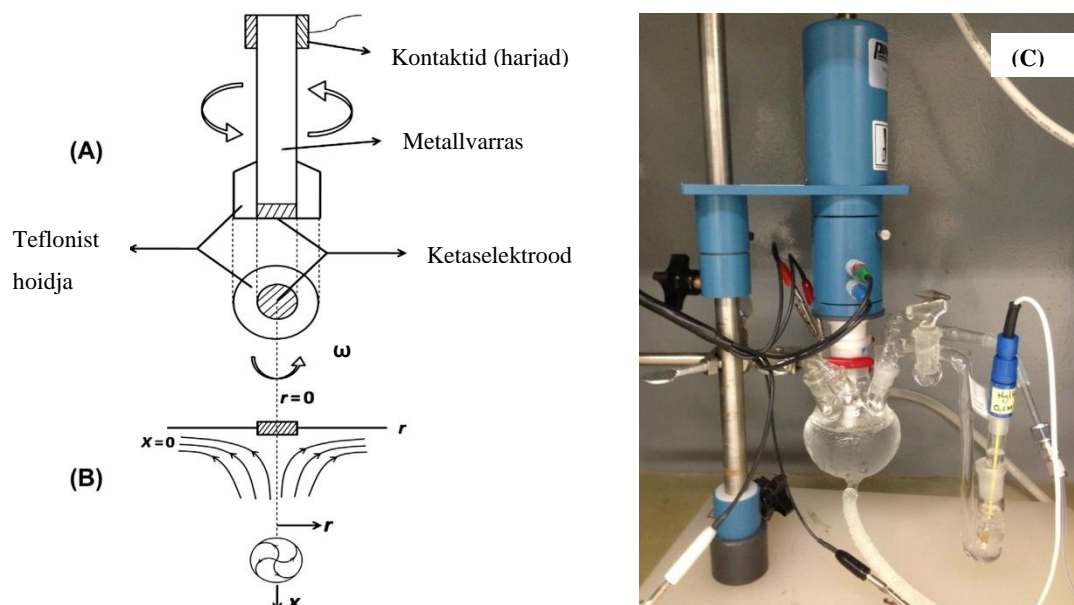
kus j_d on difusioonlimiteeritud protsessi piiriline voolutihedus, n - reaktsioonis üleminevate elektronide arv, D_i - aine difusioonikonstant, c_i - aine kontsentratsioon lahuses, ω - elektroodi pöörlemiskiiruse nurksagedus, ϑ - lahuse kinemaatiline viskoossus ja F - Faraday arv (96 485,3 C/mol).

Seega on RDE meetodiga võimalik määrata reaktsiooni limiteeriv staadium. Difusioonlimitatsiooni korral sõltub j_d lineaarselt $\omega^{0.5}$ -st, laenguülekande korral on j_d elektroodi pöörlemise nurksagedusest sõltumatu [18, 41-44].

Segakineetika alas koosneb summaarne voolutihedus j difusioonilisest ja kineetilisest komponendist ning teda iseloomustatakse Koutecky-Levich'i võrrandiga [41-44]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} = -\frac{1}{nFk_{het}c_i} - \frac{1}{0,62nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\vartheta^{-1/6}c_i}, \quad (3)$$

kus j_k - voolutiheduse kineetiline komponent ja k_{het} - heterogeense laenguülekande kiiruskonstant. Antud võrrandi abil on võimalik leida reaktsioonis üleminevate elektronide arvu ning algsordinaadi abil saab määrata kineetilise voolutiheduse väärtust. [41-44]



Joonis 5. (A) Pöörleva ketaselektroodi skeem; (B) lahuse voolamise skeem ketaselektroodi pinna lähedal (x on kaugus elektroodist piki elektroodi pinna normaali, r on kaugus elektroodi keskpunktist ja ω on elektroodi pöörlemise nurksagedus); (C) mõõtmisel kasutatud katseseade. [43]

Sideaine kihiga kaetud katalüsaatori korral on korrektsem kasutada täiendatud Koutecky-Levich'i võrrandit [41, 43, 44]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1}{j_d} + \frac{1}{j_f} = -\frac{1}{nFk_{het}c_i} - \frac{1}{0,62nFD_i^{2/3}\omega^{1/2}\theta^{-1/6}c_i} - \frac{L_f}{nFc_{if}D_{if}}, \quad (4)$$

kus j_f on voolutiheduse komponent, mis sõltub sideaine (nt. Nafion[®]) kihi paksusest. Valemis 4 tähistab L_f sideaine kihi paksust ning c_{if} ja D_{if} on vastavalt reagendi kontsentratsioon ja difusioonikonstant sideaines. Paulus jt. [45] on näidanud, et plaatinaelektroodile kantud õhukese Nafion[®] kihi mõju on tühine (kuna $j_f \gg j_k$) ning seega on esimeses lähenduses õigustatud klassikalise Koutecky-Levich'i võrrandi kasutamine. See lihtsustab katalüsaatorite omavahelist võrdlust, kuna Nafion[®] jaotub katalüsaatoris enamjaolt mittehomogeenselt ning seega leidub materjalis piirkondi, kus sideaine puudub ning samas on alasid, kus sideaine katab aktiivsed tsentrid täielikult. [8].

1.7 Hapniku redutseerumisreaktsiooni mehhanism aluselises keskkonnas

Madaltemperatuursete kütuseelementide efektiivsust ja rakendatavust piirab enim ORRi aeglus katoodil. Seetõttu on ORR üks enim uuritud reaktsioone, mida on detailselt analüüsitud väga erinevate katalüsaatormaterjalide korral (nt. erinevat päritolu süsinikmaterjalid, Pt, Hg, Ag, Au, Pd jne) [1-5, 7, 12, 23, 24, 26-28, 32, 37, 38, 46].

ORR kulgeb nii aluselises kui ka happelises vesikeskkonnas kas kahe- või neljaelektronilise protsessina, mis võivad toimuda ka üheaegselt. Üldiselt eeldatakse, et aluselises keskkonnas toimub ORR mitmeetapilise protsessina, kus adsorptsiooni- ja desorptsiooniprotsessid avaldavad olulist mõju katalüsaatori aktiivsusele [1-3, 9, 47, 48]. Aluselises keskkonnas toimub ORR vastavalt neljaelektronilise protsessina [1-3, 9, 47, 48]:



või siis kaheelektronilise protsessina [1-3, 9, 47, 48]:



Kaheelektronilise protsessi käigus tekkiv vesinikperoksiid võib edasi redutseeruda:



või laguneda [1-3, 9, 21, 47, 48]:



Reaktsioonimehhanism sõltub katalüsaatorist, elektrolüüdist, potentsiaalst, materjali eripinnast ja paljust muust. Üldiselt on leitud, et Pt korral domineerib neljaelektroniline protsess ja süsinikmaterjalide korral kaheelektroniline protsess [4, 41].

Siledapinnalise elektroodiga võrreldes on poorsete elektroodide kasutamisel tõenäolisem, et vesinikperoksiid redutseerub või laguneb enne lahusesse desorbeerumist [4, 21].

1.8 Temperatuuri mõju lahuse karakteristikutele ja hapniku redutseerumisreaktsioonile

1.8.1 Temperatuuri mõju hapniku kontsentratsioonile ja difusioonikonstandile

Kuna elektrokeemilistel mõõtmistel on vaja juhtivat keskkonda, kasutatakse eksperimentides erinevaid elektrolüütide lahuseid, kuid gaaside lahustuvused ja difusioonikonstandid on neis väga erinevad. Seega on antud töös täpseks ORRi analüüsiks vaja teada hapniku lahustuvuse ja difusioonikonstandi sõltuvust temperatuurist 0,1 M KOH vesilahuses rõhul 1 atm. Paraku on vastavaid uuringuid lahjades elektrolüütide vesilahustes tehtud vähe ning nendeski on sageli jõutud erinevate tulemusteni [49]. Sellest tulenevalt kasutatakse RDE mõõtmistulemuste analüüsimisel sageli eeldust, et lahjades elektrolüütide vesilahustes on temperatuuri mõju lahuse omadustele sarnane puhta veega (toodud tabelis 1) [45].

Elektrolüüdi kontsentratsioonist tingitud väljasoolamise efekti antud töös ei arvestata, vaid eeldatakse, et lahustunud hapniku kontsentratsiooni vesilahuses mõjutab vaid temperatuur. Sarnaselt veega väheneb lahustunud hapniku kontsentratsioon elektrolüütide vesilahustes temperatuuri tõustes kiiresti. Vee korral on eksperimentaalsete tulemuste lähendamisel saadud, et hapniku lahustuvus (1 atm osarõhu korral) sõltub temperatuurist alljärgnevalt:

$$\ln X = A + \frac{B \cdot 100K}{T} + C \cdot \ln \frac{T}{100K}, \quad (9)$$

kus X - hapniku lahustuvuse moolimurd, A , B ja C - empiirilised konstandid, mis hapniku korral omavad väärtusi -66,7353; 87,4755 ja 24,4526 [43, 49].

Samuti on oluline arvesse võtta Henry seadust, mille kohaselt oleneb gaasi lahustuvus kindlal temperatuuril gaasi osarõhust vedeliku kohal:

$$p = K \cdot c_i, \quad (10)$$

kus p - gaasi osarõhk, K - Henry konstant [4, 45, 49]. Kuna temperatuuri tõustes jääb rõhk avatud keskkonnas konstantseks (1 atm), kuid väheneb gaasi osarõhk vee aururõhu arvelt, siis on seda oluline arvestada hapniku lahustumise kirjeldamisel [43, 45].

Looduses liigub aine isevooluliselt kontsentreeritumast keskkonnast vähem kontsentreeritumasse keskkonda. Sellist loomulikku nähtust nimetatakse difusiooniks ja seda

iseloomustab teatud kiirus, mis oleneb nii uuritavast ainest kui ka keskkonnast ning seda nähtust kirjeldatakse Fick'i esimese seadusega:

$$J = -D \frac{dc_i}{dx}, \quad (11)$$

kus J - difusioonivoog ajas pinnaühiku kohta, D - difusioonikonstant, mis sõltub temperatuurist, dc_i/dx - aine kontsentratsiooni muutus ühikulise vahemaa läbimisel [5, 43, 45, 49, 37]. Eksperimentaalselt on näidatud, et hapniku difusioonikonstant suureneb elektrolüüdi kontsentratsiooni vähendamisel või temperatuuri tõstmisel [5, 43, 45]. Kuigi difusioonikonstandi määramine on eksperimentaalselt keerukas ja tulemused lahknevad [49], on siiski leitud, et temperatuuri tõstmisel kirjeldab difusioonikoefitsendi muutust empiiriline valem:

$$\log(D_{O_2}) = \log(D_{O_2}^0) - \frac{E_D}{2,303RT}, \quad (12)$$

kus- D_{O_2} - on hapniku difusioonikonstant lahuses, $D_{O_2}^0$ - on difusioonikonstant standardtingimustel ja E_D - näiline difusiooni aktivatsioonienergia, mis sõltuvad elektrolüüdi lahusest [43]. Lahustunud gaasi difusioonikonstant sõltub lineaarselt temperatuuri ja dünaamilise viskoossuse suhtest:

$$D \propto \frac{T}{\eta}, \quad (13)$$

kus η - lahuse dünaamiline viskoossus [45].

1.8.2 Temperatuuri mõju lahuse kinemaatilisele viskoossusele

Viskoossus on vedeliku omadus takistada iseenda voolamist. Seega võib vedelikku vaadelda deformeeritava materjalina, kus kihid nihkuvad üksteise suhtes erineva kiirusega välise jõu toimel. Newton'i idee kohaselt on nihkekiiruse ja nihkepinge suhe konstant ehk viskoossus, mis on nihkekiirusest sõltumatu. Selliseid vedelikke (näiteks vesi) nimetatakse ka Newtoni vedelikeks. Üldiselt defineeritakse lahuse viskoossust kahel viisil.

Dünaamiliseks viskoossuseks (η) nimetatakse vedelikukihtide omadust takistada vastastikku asetatud kehade liikumist, mille vahel on vedelik, ja see leitakse valemist:

$$f = \eta S \left(\frac{dv_{\text{plaat}}}{dx} \right), \quad (14)$$

kus f on jõud, millega liigutatakse tasapinnast kaugusel x paralleelselt asetatud plaati pindalaga S ja kiirusega v_{plaat} .

Kinemaatiliseks viskoossuseks (ϑ) nimetatakse dünaamilise viskoossuse ja vedeliku tiheduse suhet:

$$\vartheta = \frac{\eta}{\rho}, \quad (15)$$

kus ρ - vedeliku tihedus. [43]

Elektrokeemiliste mõõtmiste, näiteks RDE, tulemuste analüüsimisel Koutecky-Levich'i meetodil kasutatakse kirjanduses üldiselt lahuse kinemaatilist viskoossust [37, 43]. Eksperimentaalselt on leitud, et vesilahuste dünaamilised viskoossused sõltuvad temperatuurist järgnevalt:

$$\eta = L * 10^{\frac{M}{T-N}}, \quad (16)$$

kus L , M ja N on empiirilised konstandid, mis puhta vee korral omavad väärtusi vastavalt $2,414 \cdot 10^{-5} \text{ Pa}\cdot\text{s}$, $247,8 \text{ K}$ ja 140 K [45, 49].

1.8.3 Temperatuuri mõju elektrodipotentsiaalile ja reaktsioonikiirusele

Vesinik/hapnik kütuseelemendi pöörduv elektrodipotentsiaal on esitatav Nernst'i võrrandiga:

$$E = \frac{-\Delta G_f}{2F} = \frac{-\Delta G^0_f}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left[\frac{p_{H_2} p_{O_2}^{1/2}}{p_{H_2O}} \right], \quad (17)$$

kus E - elektrodipotentsiaal, ΔG_f - Gibbsi vabaenergia, R - universaalne gaasikontant ($8,314 \text{ J K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), p - vastavalt hapniku, vesiniku ja vee osarõhud kütuseelemendis. Seega on teoreetiline vesinik/hapnik kütuseelemendi pöörduv elektrodipotentsiaal $25 \text{ }^\circ\text{C}$ ja 1 atm juures $1,229 \text{ V}$, kuid selle väärtus sõltub temperatuurist:

$$E = 1,229 + (T - T^0) \left(\frac{\Delta S^0}{2F} \right), \quad (18)$$

kus T^0 on standardtemperatuur ($298,15 \text{ K}$) ja ΔS^0 on reaktsiooni entroopiamuut. Kuna antud reaktsiooni entroopiamuut on temperatuurist vähesõltuv, siis võib selle lugeda konstantseks ning elektrodipotentsiaal sõltub temperatuurist järgnevalt:

$$E = 1,229 - 0,85 * 10^{-3} (T - 298,15 \text{ K}), \quad (19)$$

millest järeldub, et kütuseelemendi ideaalne rakupinge langeb temperatuuri kasvuga (tabel 1). [4, 37]

Tabel 1. Teoreetiline kütuseelemendi rakupotentsiaal (E) [4], hapniku moolimurd puhtas vees 1 atm osarõhu korral (X_{O_2}) ja vee tihedus (ρ_{vesi}), aururõhk (p_{H_2O}) ning kinemaatilised viskkoossused (ϑ) erinevatel temperatuuridel [49].

Temperatuur / °C	10	22	40	50	60	80
E / V	1,24	1,23	1,22	1,21	1,20	1,18
$X_{O_2} \cdot 10^{-5}$	3,13	2,46	1,91	1,73	1,62	1,53
$\rho_{\text{vesi}} / g/cm^3$	0,9997026	0,9977735	0,9956502	0,9880393	0,9832018	0,9718007
p_{H_2O} / atm	0,012	0,026	0,073	0,121	0,196	0,466
$\vartheta / cm^2/s$	0,013	0,010	0,007	0,006	0,005	0,004

Reaalselt töötavad kütuseelemendid märgatavalt madalamatel ühikraku potentsiaalidel, jäädes vahemikku 0,6 – 0,7 V [5]. Maksimaalsed kütuseelemendi võimsused saavutatakse tavaliselt potentsiaalil ~0,4 V, kuid seda välditakse PEMFC materjalide kiirema degradeerumise tõttu [4, 5]. Erinevused teoreetilise ja tegeliku ühikraku potentsiaali vahel on tingitud mitteoptimaalsetest töötingimustest, kasutatavatest materjalidest ning raku disainist tingitud probleemidest [1-5, 7]. Neid kadusid põhjustavad oomiline pingelangus, reaktsiooni ülepinge, elektroodidel toimuvad parasiitreaktsioonid ja massitranspordi aeglus. Madaltemperatuursetel kütuseelementidel on madalate töötemperatuuride tõttu kõik eelmainitud kaod olulised, kuid töötemperatuuri tõstmisel muutuvad olulisteks vaid oomiline pingelangus ja massitranspordi aeglusest tingitud ülepinge [1, 2, 5, 7]. Kõrgtel temperatuuridel muutuvad reaktsiooni aktivatsioonikaod (kineetilised takistused) ebaoluliseks, mis omakorda võimaldab kõrgematel temperatuuridel laiemat katalüsaatorite valikut [1, 2, 5].

Reaktsiooni kiiruskonstandi sõltuvust temperatuurist iseloomustab Arrheniuse võrrand:

$$k = ae^{-\frac{A_e}{RT}}, \quad (20)$$

kus k - kiiruskonstant, A_e - aktivatsioonienergia ja a - eksponendieelne faktor. Siit järeldub, et reaktsiooni kiirus on seda suurem, mida madalam on aktivatsioonienergia ja kõrgem on temperatuur [4, 23]. Eksperimentaalsetest RDE mõõtmise tulemustest leitakse ORRi

aktivatsioonienergia kindlal elektroodi potentsiaalil teisendatud Arrheniuse võrrandist (valem 20) [23, 45]:

$$\left(\frac{\partial \log(|j_k|)}{\partial (1/T)}\right)_E = \frac{-A_e}{2,3 \cdot R}. \quad (21)$$

Üldiselt kehtib empiiriline reegel: tõstes temperatuuri 10 °C, kasvab reaktsiooni kiirus ~2-4 korda. Järelikult on ideaalne elektrodipotentsiaal ja teoreetiline kütuseelemendi efektiivsus kõrgemad madalatel temperatuuridel. Kineetilised parameetrid (nt reaktsiooni kiirus) ja katalüsaatorimaterjalide valik nõuavad aga kütuseelementides kõrgemate temperatuuride kasutamist.

Temperatuuri muutusest tingitud lahuse omaduse muutused mõjutavad oluliselt ka registreeritavaid voolutihedusi. ORRi iseloomustamiseks uuritakse Levich'i valemi (valem 2) füüsikalis-keemiliste parameetrite temperatuurisõltuvusi. Ühendades valemid 9-16 valemisse 2 ning arvestades, et c_0 on hapniku osarõhk 1 atm juures (kuna antud töös uuritakse avatud süsteemi, kus kogu süsteemi rõhk on 1 atm), siis hapniku osarõhk on vee aururõhu tõttu väiksem ($p_{O_2} + p_{H_2O} = 1$) ja saame, et limiteeriv difusioonivoolutihedus sõltub temperatuurist alljärgnevalt [45]:

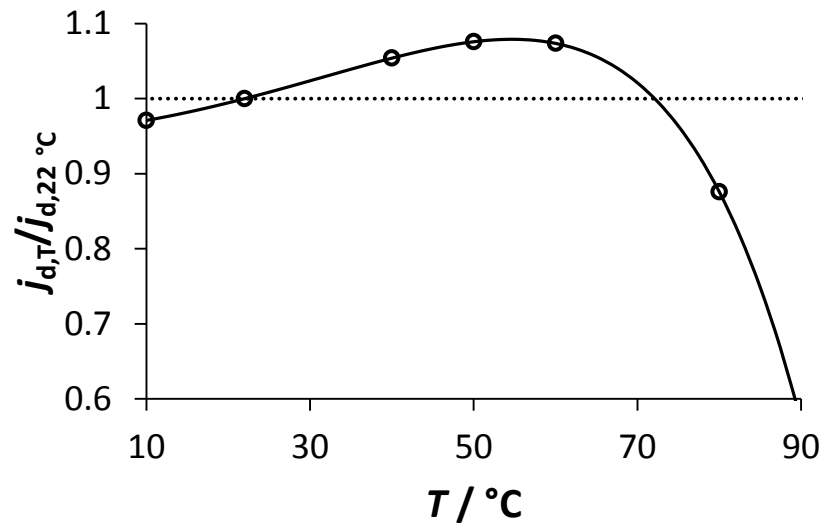
$$j_d \propto \frac{T^{\frac{2}{3}} \rho^{\frac{1}{6}}}{\eta^{\frac{5}{6}}} c_i (1 - p_{H_2O}) = P_T c_T (1 - p_{H_2O}). \quad (22)$$

Normaliseerides arvutatud difusioonlimiteeritud protsessi voolutihedused erinevatel temperatuuridel 22 °C suhtes (valemi 22 abil), saame alljärgneva seose:

$$\frac{j_{d,T}}{j_{d,22^\circ C}} = \frac{P_T c_T (1 - p_{H_2O,T})}{P_{22^\circ C} c_{22^\circ C} (1 - p_{H_2O,22^\circ C})}, \quad (23)$$

kus P_T - konstant, mis summeerib temperatuuri, elektrolüüdi tiheduse ja kinemaatilise viskoossuse ning c_T - kirjeldab 1 atm juures lahustunud hapniku hulka kindlal temperatuuril [45]. Eeldades, et madala elektrolüüdi kontsentratsiooniga vesilahuse omadused käituvad temperatuuri kasvul sarnaselt puhta vee omadustega [45, 49], saame leida difusioonlimiteeritud voolutihedused, mis on 22 °C suhtes normaliseerituna toodud joonisel 6. Sellest sõltuvusest järeldub, et difusioonlimiteeritud protsessi voolutihedused on 10 – 60 °C juures peaaegu konstantsed ning omavad lokaalset maksimumi 55 °C juures. See tähendab, et hapniku difusioonikiiruse kasv ja vedeliku viskoossuse vähenemine korvavad vesilahuses lahustunud hapniku kontsentratsiooni langusest tingitud voolukaod kuni 55 °C-ni.

Kõrgematel temperatuuridel kui 60 °C hakkavad difusioonlimiteeritud protsessi voolutihedused kiiresti kahanema, kuna vee aururõhk tõuseb kiiresti ning hapniku lahustuvus väheneb [45, 49].

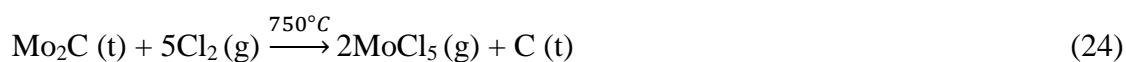


Joonis 6. Normaliseeritud difusioonlimiteeritud protsessi voolutiheduste temperatuurisõltuvus 22 °C suhtes.

2. Eksperimendi metoodika

2.1 C(Mo₂C) 750 °C süntees

Katalüsaatorina kasutatava plaatina alusmaterjalina kasutati antud töös suure eripinnaga mikro-mesopoorset süsinikku [9] (edaspidi C). Selleks asetati kvartsist kandjasse kantud molübdeenkarbiid (Mo₂C, –325 mesh, Sigma-Aldrich, 99,5%) toruahjus asetsevasse kvartstorru. Seejärel eemaldati reaktsioonikeskkonnast õhujäägid tunniajase argooniga (voolukiirusega 500 ml/min) küllastamise teel ning sellele järgnes ahju kuumutamine 750 °C-ni. Reaktsioonitemperatuuri saavutamisel juhti torru ~4,5 tundi Cl₂ (AGA, 99,99%) voolukiirusega 50 ml/min, mis söövitab karbiidist selektiivselt välja molübdeeni:



Kloorivoo abil juhti reaktsioonikambrit välja ka kõrvalproduktina tekkinud MoCl₅. Pärast reaktsiooni lõppemist küllastati reaktsioonikeskkonda argooniga, et eemaldada üleliigne kloor ja gaasilised süsiniku kõrvalproduktide jäägid. Saadud mikromesopoorset süsinikku töödeldi täiendavalt 1,5 tunni jooksul 800 °C juures H₂ voos (400 ml/min), et saadud materjali pooridest ja pinnalt eemaldada jääkkloor, -kloriidid ja hapnikku sisaldavad funktsionaalrühmad. Sünteesitud materjale on eelnevalt karakteriseeritud röntgendifraktsiooni (XRD), Raman spektroskoopilise, lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni analüüsi, SEM, EDS, transmissioonelektromikroskoopia (TEM) ning kõrglahutusga transmissioonelektron-mikroskoopia (HRTEM) meetoditega [9, 21, 22, 29, 33, 34], seega selle töö raames füüsikalisi uurimismeetodeid põhjalikult ei käsitleta.

2.2 20% Pt-C(Mo₂C) 750 °C süntees

20 massiprotsendilise Pt sisaldusega Pt-C(Mo₂C) 750 °C (edaspidi Pt-C) saamiseks modifitseeriti punktis 2.1 kirjeldatud meetodil sünteesitud karbiidset päritolu mikromesopoorset süsinikku, kasutades naatriumboorhüdriidiga redutseerimise meetodit [12, 21, 22, 29, 33, 34, 47, 50-52].

Selleks valmistati vajalikust kogusest H₂PtCl₆×6H₂O-st (Alfa Aesar, 99,9%) ja 200 ml-st Milli-Q⁺ (18,2 MΩ cm) veest lahus, millele lisati vastav kogus süsinikku. Saadud segu asetati 5 minutiks ultrahelivanni ning segati 1 tund magnetsegajal. Seejärel lisati segule ~20% NaOH lahust (Sigma-Aldrich), kuni saavutati lahuse pH>8. Platinasoola redutseerimiseks suures üleliias lisatav NaBH₄ (Aldrich) lahustati 10 ml Milli-Q⁺ vees ning lisati seejärel tilkhaaval segatavasse segusse, mille käigus muutus lahus läbipaistvaks. Reaktsioonisegu

segati magnetsegajal veel 2 h ja jäeti 24 h settima. Kogu süntees toimus 22 ± 1 °C juures. Järgmisel päeval filtreeriti reaktsioonisegu vaakumpumba abil ning loputati põhjalikult Milli-Q⁺ veega. Seejärel kuivatati materjal kuivatusahjus 80 °C juures. [21, 22, 29, 33, 34, 50-52]

2.3 Elektroodi valmistamine

Tööelektroodina kasutatav klaassüsinikelektrood poleeriti enne uuritava materjali pealekandmist dispergeeritud alumiiniumoksiidi pulbriga (osakese suurus ~0,05 µm, Buehler) klaasja läike saavutamiseni. Alumiiniumoksiidi eemaldamiseks loputati elektroodi Milli-Q⁺ veega ja töödeldi ultrahelivannis. [21, 22, 29, 33, 34, 50-52]

Elektroodile kantavast materjalist valmistati tint arvestusega, et elektroodile kantava katalüsaatori katvustihedus oleks pärast kuivamist ~1 mg/cm² ja pealekantava tilga suurus 9 µl. Selleks lisati uuritavale materjalile isopropanool (Sigma-Aldrich, >99%), Milli-Q⁺ vesi ja Nafion[®] 117 lahus (Sigma-Aldrich, Aldrich Chemistry, ~5%), nimetatud järjestuses. Nafion[®] 117-t lisati vastavalt 5, 20, 30 või 50% (siin ja edaspidi on mõeldud massiprotsenti) võrreldes uuritava materjali massiga ja lisatavates lahustes moodustas isopropanool 30%. Ühtlase suspensiooni saamiseks töödeldi proovi ultrahelivannis 1 h. Kuivale elektroodile kantud tindil lasti kuivada temperatuuril 22 ± 1 °C. [21, 22, 29, 33, 34, 50-52]

2.4 Elektrokeemiliste mõõtmiste metoodika

Elektrokeemilised mõõtmised viidi läbi 150 cm³ topeltseinaga klaasist mõõterakus. Mõõtmisteks kasutati kolmeelektroodset süsteemi, mis koosnes võrdlus-, abi- ja tööelektroodist. Tööelektroodina kasutati polütetrafluoroetüleeniga pressitud klaassüsiniksilindrit (diameeter 5 mm, pindala 0,196 cm², *Pine Instrumental Company*), millele oli eelnevalt kantud uuritav materjal. Võrdluselektroodina kasutati Hg|HgO elektroodi 0,1 M KOH vesilahuses (edaspidi Hg|HgO/0.1 M KOH). Kõik töös esitatud elektroodide potentsiaalid on antud nimetatud võrdluselektroodi suhtes. Võrdluselektrood oli mõõterakuga ühendatud Luggini kapillaari kaudu, milles oli samuti 0,1 M KOH vesilahus ning selle tipp asetseis tööelektroodile võimalikult lähedal. Abielektroodina kasutati klaastorru asetatud suure pindalaga platinavõrku ning seda eraldas mõõteraku lahusest klaasfilter.

Kõik raku osad ja lahuste valmistamiseks kasutatavad nõud puhastati kontsentreeritud väävelhappe (Sigma-Aldrich, 95,0 – 97,0%) ja vesinikperoksiidi (Sigma-Aldrich; *puriss. p.a.*, *ACS reagent*, 30%) 80 °C-se seguga. Sellele järgnes nõude põhjalik loputamine

demineraliseeritud ja Milli-Q⁺ veega. Nõud kuivatati kuivatuskapis või hoiustati Milli-Q⁺ veega täidetult vastavalt vajadusele.

Foonelektrolüüdi vesilahus valmistati tahkete KOH (Sigma-Aldrich, 99.99%) helveste lahustamisel Milli-Q⁺ vees. Valmistatud 0,1 M KOH vesilahust kasutati mõõteraku ja Luggini kapillaari täitmiseks. Uuritavat katalüsaatori materjali aktiveeriti tsükleerimisega elektroodi potentsiaalide vahemikus $-0,71\text{ V} < E < 0,31\text{ V}$ vs Hg/HgO/0,1 M KOH vaheldumisi argooni (AGA, 99,9999%) ja hapnikuga (AGA, 5.0) küllastatud lahuses. Vooluväärtuste stabiliseerumist kontrolliti enne mõõtmisi vähemalt 7 voltamperomeetrilise tsükli jooksul. Hapniku redutseerumise kineetika uurimiseks küllastati foonelektrolüüdi vesilahust hapnikuga. Foonivoolud mõõdeti pärast ORRi mõõtmist argooniga küllastatud lahuses. Foonivoolude mõõtmisel juhti hapniku lahustumise vältimiseks lahusest läbi argooni. [21, 22, 29, 33, 34, 50-52]

Mõõteraku temperatuuri kontrollimiseks kasutati Julabo F12 termostaati ja temperatuuri kontrolliti rakusiseselt kasutades elavhõbedatermomeetrit. Katalüsaatorite elektrokeemilist aktiivsust hapniku redutseerumise reaktsiooni suhtes uuriti temperatuuridel 10 ± 1 , 22 ± 1 , 40 ± 1 , 50 ± 1 ja 60 ± 1 °C.

Tsüklilisi voltamperogramme mõõdeti erinevatel tööelektroodi pöörlemiskiirustel (0 – 3000 pööret/min) ning elektroodi potentsiaalide vahemikus $-0,71\text{ V} < E < 0,31\text{ V}$ vs Hg/HgO/0,1 M KOH elektroodi potentsiaali laotuskiirusel 10 mV/s küllastavat gaasi lahusest läbi juhtides. Tsükliliste voltamperogrammide laotuskiirusest sõltuvusi mõõdeti seisval elektroodil eespool nimetatud potentsiaalide vahemikus ning laotuskiirustel 5 – 200 mV/s, juhtides küllastavat gaasi üle lahuse. [21, 22, 29, 33, 34, 50-52]

Peale katset hapnikuga küllastatud keskkonnas, teostati mõõtmised uuesti argooniga. Ühe Nafion[®]i kontsentratsiooni või temperatuuri mõõtetulemuste usaldusväärseks analüüsimiseks valmistati vähemalt 4 eraldiseisvat elektroodi ning teostati vähemalt 4 eraldiseisvat katset. Kõik töös esitatud tulemused on saadud vähemalt 4 katsetulemuse keskmistamisel ning ORRi voolutihedused on korrigeeritud oomilise pingelanguse ning samades tingimustes mõõdetud foonivoolutihedustega. Oomilised takistused, mida kasutati andmete korrigeerimisel olid $47 \pm 5\ \Omega$, $35 \pm 4\ \Omega$, $29 \pm 4\ \Omega$ ja $20 \pm 3\ \Omega$ vastavalt temperatuuridele 10 °C, 22 °C, 40 °C ja 60 °C.

Elektrokeemilised mõõtmised teostati Gamry Instruments Inc, Reference 600 potentsiostaadiga ja eksperimente kontrolliti *Framework* tarkvaraga.

3. Tulemuste arutelu

3.1 Füüsikalised uurimismeetodid

Sünteesitud materjale karakteriseeriti röntgendifraktsiooni, lämmastiku sorptsiooni/desorptsiooni analüüsi, SEM, TEM ning HRTEM meetoditega [9, 21, 22, 29, 33, 34]. Katalüsaatormaterjali pinna topograafia karakteriseerimiseks kasutati HRSEM meetodit, kus materjali sideainega varjamise vältimiseks kasutati ~5% Nafion[®]i [22, 29, 33]. HRSEM pildid näitavad, et materjali osakeste vahel on avatud makropoorid ning osakesed on suhteliselt ühtlase suurusjaotusega (joonis 7). Vabaltvalitud Pt-C materjali piirkonnast tehtud HRSEM pildilt mõõdetud Pt osakeste suurused jäid vahemikku 25 – 50 Å, mis on samas suurusjärgus juba varasemalt mõõdetud röntgendifraktsioonianalüüsi ja transmissioonelektronmikroskoobi tulemustega [21, 22]. HRSEM ja HRTEM piltidest järeldub, et Pt osakesed on sadenenud alusmaterjali pinnale, kuid esineb varieeruvus klastrite sadenemise tiheduses (joonised 7, 8). HRTEM pildilt on näha, et Pt nanoosakesed on atomaarsel tasandil kõrge korrastatusega (joonis 8b), mida kinnitab ka varem teostatud XRD mõõtmine [21, 22]. Kuigi EDS analüüsi järgi on Pt nanoosakesed sadenenud ühtlaselt kogu süsiniku pinnale, esineb mõningane varieeruvus Pt signaali tugevuses erinevates pinnapunktides, mis on tingitud pinna karedusest ja poorsusest [22]. Seega võimaldab EDS analüüs otsustada, kas materjalis leidub plaatina, kuid täpset kogust pole antud meetodiga võimalik leida. Samuti ilmneb, et Pt sadestamine pole muutnud alusmaterjali osakeste suurust ega kuju [21, 22].

Karbiidse päritoluga süsinikmaterjalide eripinda ja poorsust on uuritud lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni meetodil N₂ keemistemperatuuril (-195,8 °C) [21, 22, 50-52]. Kirjanduses esitatud [22, 29] tulemused on koondatud tabelisse 2. Mõõtmisteks kasutati ASAP 2020 mõõtesüsteemi (Micromeritics).

Vedela lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni analüüsi Brunauer-Emmett-Teller'i (BET) meetodiga saadud C eripind oli 2020 m²/g ja Pt-C-1 1600 m²/g [22, 29, 33]. Alusmaterjali poorisuuruste jaotuses esines kaks maksimumi: 0,8-1,2 nm ja 2-8 nm piirkonnas, mis viitab, et alusmaterjalil on hierarhiline mikro- ja mesopoorne struktuur [22, 29, 33]. Hierarhiline mikro-mesopoorne struktuur säilib ka peale alusmaterjali modifitseerimist plaatina nanoosakestega. Samuti näitab N₂ adsorptsiooni/desorptsiooni analüüs, et juba vähese sideaine kontsentratsiooniga materjali eripind on palju väiksem võrreldes sideaineta C-ga [6, 8, 10, 33].

Tabel 2. Lämmastiku adsorptsiooni/desorptsiooni analüüsil BET meetodiga saadud andmed erinevate katalüsaatormaterjalide korral (S_{BET} - spetsiifiline eripind, S_{mikro} - mikropooride pindala, V_{mikro} - mikropooride ruumala, arvutatud kasutades *t-plot* meetodit, V_{kogu} - kogu pooriruumala, $V_{\text{mikro}}/V_{\text{kogu}}$ - mikropooride ruumala suhe materjali koguruumalasse).

Materjal	$S_{\text{BET}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$S_{\text{mikro}} / \text{m}^2\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{kogu}} / \text{cm}^3\text{g}^{-1}$	$V_{\text{mikro}}/V_{\text{kogu}}$
C [22, 29]	2020	1660	1,07	1,83	0,58
Pt-C [22]	1600	1367	0,89	1,37	0,64
C+5% Nafion[®]	1353	945	0,73	1,86	0,39

3.2 Hapniku elektrokeemilise redutseerumisprotsessi seaduspärasuste analüüs ja kineetiliste parameetrite määramine erinevatel sideaine kontsentratsioonidel

Joonisel 9 on toodud voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalst modifitseerimata C elektroodi jaoks (sideaine sisaldus 20%) erinevatel pöörlemiskiirustel temperatuuril 22 ± 1 °C. Samadel tingimustel mõõdetud voolutiheduse sõltuvused elektroodi potentsiaalst Pt-ga modifitseeritud süsiniku korral on esitatud joonisel 10. Saadud sõltuvustel, nii joonisel 9 kui ka joonisel 10, on selgelt eristatavad laenguülekande, segakineetika ja difusiooni protsesside poolt limiteeritud voolutiheduse alad. Need alad on selgesti eristatavad kõikide mõõdetud materjalide ja sideaine kontsentratsioonide korral. Modifitseerimata C korral (joonis 9) ei sõltu voolutiheduse väärtused elektroodi pöörlemiskiirusest elektroodi potentsiaalide vahemikus $-0,15 \text{ V} < E < -0,1 \text{ V}$ vs Hg/HgO/0,1 M KOH ning seega on summaarne protsess limiteeritud laenguülekande protsessi poolt. Uuritava Pt-C katalüsaatori korral, milles on kasutatud 20% sideainet, limiteerib laenguülekande aeglus summaarset elektroodi protsessi potentsiaalide vahemikus $-0,01 \text{ V} < E < 0,07 \text{ V}$ vs Hg/HgO/0,1 M KOH. Sellest järeldub, et Pt-ga modifitseeritud süsinikmaterjali ORRi ülepinge on oodatult palju madalam kui seda puhtal alusmaterjalil. Saadud tulemused on kooskõlas kirjanduses toodud andmetega [1-5, 21-23, 29, 32, 37, 45]. Pt-C korral tekivad erinevatel elektroodi pöörlemiskiirustel ($E < -0,3 \text{ V}$ vs Hg/HgO/0,1 M KOH) selgepiirilised voolutiheduse platood, mis viitavad difusiooniprotsessi limitatsioonile uuritud süsteemis.

Nafion[®]i kontsentratsioon mõjutab ka difusioonilimeeritud voolutiheduse väärtusi. C korral on voolutiheduse väärtused suurimad 20-30% sideaine sisalduse juures ja madalamad 5 ja

50% korral (joonis 12). Madala Nafion®i kontsentratsiooni korral pole piisavalt elektrolüüti ionide katalüsaatorilt minema juhtimiseks ning liiga kõrge Nafion®i kontsentratsiooni korral on jällegi takistatud lähteainete ja produktide transport elektroodis. Pt-C korral on difusioonivoolutihedused meetodi standardmääramatuse piires sarnased kuni 30% Nafion®i sisalduseni (joonis 13). 50% Nafion®i korral katab sideaine Pt nanoosakesed ning sulgeb transportpoore, mille tagajärjel väheneb hapniku difusioonikiirus elektroodimaterjali sees. Madala sideaine kontsentratsiooni korral võib elektrolüüdi ebaühtlane jaotus materjalis oluliselt mõjutada difusioonilimeeritud voolutiheduste väärtusi [8, 10].

Tulemustest nähtub, et elektroodi potentsiaal sõltub sideaine kontsentratsioonist (joonis 11). ORRi ülepinge on mõlema materjali ja kõigi temperatuuride korral suurim 5 ja 50% sideaine korral ja madalaim 20-30% Nafion®i sisalduse juures (joonis 11). Sellist ORRi aktiivsuse sõltuvust sideaine kontsentratsioonist seletatakse erineva arvu ligipääsetavate kolme faasi piirpindade (Nafion®, O₂, katalüsaator) arvuga [21]. Madala sideaine kontsentratsiooni korral on neid nn kolmikpunkte liiga vähe, kuid kõrge sideaine kontsentratsiooni korral katab sideaine elektrokeemiliselt madalama ülepingega Pt katalüsaatori nanoosakeste pinna ning aeglustab seega lähteainete jõudmist katalüsaatorini. On tõenäoline, et edasine sideaine kontsentratsiooni suurendamine vähendaks materjali aktiivsust veelgi, sest O₂ difusiooni aeglus vähendaks omakorda O₂ kontsentratsiooni katalüsaatorikihis ja blokeeriks transportpoore. Sellega väheneks ka lähteainete ja produktide liikuvus materjalis.

Kineetilised voolutihedused (j_k) on leitud lineaarsetest Koutecky-Levich'i (j^{-1} , $\omega^{-1/2}$) sõltuvustest valemi 3 abil [25, 53-56]. Konstrueeritud Tafeli (E , $\log(j_k)$) sõltuvustest (joonis 14, tabel 3) on näha, et tõusu väärtused ei sõltu konstantsel temperatuuril oluliselt sideaine kontsentratsioonist. Teooria kohaselt vastab Tafeli tõusu absoluutväärtus 60 mV dec⁻¹ ORRi mehhanismile, kus reaktsiooni limeerib teise elektroni üleminek ning tõusu absoluutväärtus 120 mV dec⁻¹, et limeerib esimese elektroni üleminek [4, 37, 46, 48].

Joonistel 16 ja 17 on toodud voltamperogrammid modifitseerimata ja Pt nanoosakestega modifitseeritud süsinikmaterjali jaoks. j_{CV} , E graafikutel on selgelt eristatavad hapniku redutseerumisvoolu piigid katoodsuunalisel elektroodi potentsiaali laotusel. Voolutiheduse väärtus piigi potentsiaalil nihkub elektroodi potentsiaali laotuskiiruse kasvades negatiivsemate elektroodi potentsiaalide suunas ning voolutiheduse väärtus piigi potentsiaalil sõltub peaaegu lineaarselt laotuskiiruse ruutjuurest (joonis 18), mis näitab, et ORRi protsess on difusioonilimeeritud.

Hapniku redutseerumise voolutihedus piigi potentsiaalil sõltub ka sideaine kontsentratsioonist. Siingi on voolutiheduse väärtused suurimad Nafion®i 20-30% sisalduse korral kõigil mõõdetud temperatuuridel. Joonisel 18 toodud sõltuvuste tõusu väärtustest on Randles-Sevicki valemi abil võimalik leida efektiivset katalüsaatori pindala (A_{eff}) [21, 41]:

$$I_{\text{piik}} = 0,496nF \sqrt{\frac{\alpha nFD}{RT}} A_{\text{eff}} c_{\text{O}_2} \sqrt{v}, \quad (25)$$

kus I_{piik} - hapniku redutseerumise voolu väärtus piigi potentsiaalil. Leitud efektiivne pindala on mõlema materjali korral 22 °C juures suurim 20-30%-lise Nafion®i lisandiga (tabel 3). Leitud efektiivne pindala sõltub seega lähteainetele ligipääsetavate kolme faasi piirpinna ulatusest: liiga madala Nafion®i sisalduse korral ei ole piisavalt sideainet, et materjalis saaks toimuda piisavalt kiire prootoni ülekanne, kuid liiga suure Nafion®i sisalduse korral kaetakse elektrokeemiliselt aktiivsed Pt tsentrid Nafion®iga. C korral on ORRi piikide voolutihedused ja neist arvatud materjali efektiivsed pindalad (tabel 3, joonised 16-18) suuremad võrreldes Pt-C-ga.

Tabel 3. Materjalide efektiivne pindala (A_{eff}) ja Tafeli sõltuvuse tõus erinevatel sideaine kontsentratsioonidel 22 °C juures.

Nafion®i kontsentratsioon / %	$A_{\text{eff}} / \text{cm}^2$		Tafeli sõltuvuse tõus / mV dec^{-1}	
	C	Pt-C	C	Pt-C
5	0,95(5)	0,44(5)	-62(4)	-83(5)
20	1,98(10)	0,56(6)	-60(4)	-78(4)
30	1,81(9)	0,55(6)	-62(4)	-77(4)
50	1,61(8)	0,52(6)	-61(4)	-86(5)

Antud töös leiti, et Pt nanoosakeste sadestamine alusmaterjalile vähendab oluliselt ORRi ülepinget kõigi kasutatud sideainete kontsentratsioonidel, mis on igati oodatav tulemus ja kooskõlas kirjanduses toodud andmetega [1-5, 21, 22, 28, 29, 32, 37, 45]. ORRi aktiivsus Pt-ga modifitseeritud ja modifitseerimata süsinikmaterjalil on suurim, kui sideaine kontsentratsioon jääb vahemikku 20 – 30%. Seega on ülioluline optimeerida PEMFCi ühikrakus sideaine kontsentratsiooni iga katalüsaatormaterjali jaoks eraldi, sest see mõjutab oluliselt elektroodide maatriksi stabiilsust, keemilist vastupidavust ja elemendi efektiivsust. Pidades silmas PEMFCi ühikrakke on alustatud vajalikke uuringuid suuremate materjalikogustega, et optimeerida sideaine kontsentratsiooni katalüsaatorikihis. Samuti on

plaanis jätkata kõrgemate sideaine kontsentratsioonidega materjalide süstemaatilist uurimist kõrgematel töötemperatuuridel ($>50\text{ }^{\circ}\text{C}$).

3.3 Temperatuuri mõju hapniku elektrokeemilise redutseerumisprotsessi kineetilistele parameetritele ja seaduspärasustele

C ja Pt-C voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalil erinevatel temperatuuridel on toodud vastavalt joonistel 19 ja 20. Difusioonlimiteeritud voolutiheduste alas on voolutiheduse väärtused erinevatel uuritud temperatuuridel ($10\text{--}60\text{ }^{\circ}\text{C}$) ligilähedased (joonised 19 ja 20), kuna hapniku difusiooni kiiruse kasv ja lahuse kinemaatilise viskoossuse vähenemine korvavad uuritavas lahuses hapniku kontsentratsiooni vähenemise temperatuuri tõstmisel kuni $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ -ni (valem 23, tabel 1). $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures toimub oluline difusioonilimiteeritud voolutiheduste väärtuste vähenemine nii teoorias kui ka antud töös uuritud Pt-C materjalidel vee aururõhu ja seega hapniku elektrolüüdis lahustuvuse vähenemise tõttu (kõiki materjale ei uuritud sellel temperatuuril elektroodi vastupidavuse vähenemise tõttu). Erineva sideaine kontsentratsioonidega Pt-C materjalide difusioonilimiteeritud voolutiheduste väärtused ($E = 0,55\text{ V}$ vs Hg/HgO/ $0,1\text{ M KOH}$) erinevatel temperatuuridel on normaliseeritud $22\text{ }^{\circ}\text{C}$ suhtes (joonis 21). Konstrueeritud sõltuvustest on näha, et uuritavate materjalide voolutihedused järgivad teoreetiliselt leitud voolutiheduste väärtuste temperatuurist sõltuvuse tendentsi (joonis 6). Saadud tulemus näitab, et uuritud süsteemide modelleerimisel on sideaine kontsentratsiooniga arvestamine väga oluline, ehkki üpris keerukas.

Elektroodi potentsiaalide sõltuvus temperatuurist konstantsetel sideaine kontsentratsioonil ja voolutihedusel ($j = 30\text{ A m}^{-2}$) C ja Pt-C korral on esitatud joonisel 22. Tulemustest on näha, et ORR ülepinge sõltub nii keskkonna temperatuurist kui ka uuritavast materjalist. ORRi ülepinge väheneb temperatuuri tõustes kõigi uuritud Nafion[®]i kontsentratsioonide korral. 50% Nafion[®]i sisaldusega materjali aktiivsus kasvab võrreldes teiste sideaine kontsentratsioonidega materjalidega oluliselt $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ juures, mis on seletatav hapniku lahustuvuse ja difusiooniprotsessi kiiruse kasvuga Nafion[®]is temperatuuri tõstmisel (kuigi samal ajal O_2 kontsentratsioon lahuses väheneb) [36, 41].

Konstrueeritud Tafeli sõltuvustest (toodud joonisel 15) on leitud vastavad Tafeli sõltuvuse tõusu väärtused (tabel 4) erinevatel temperatuuridel. Tafeli sõltuvuste tõusu absoluutväärtused suurenevad temperatuuri tõstmisel (tabel 4), mis näitab, et ORRi limiteeriv

staadium muutub temperatuuri tõstmisel. 22 °C juures saadud tulemused on kooskõlas samal temperatuuril mõõdetud kirjanduse andmetega [21, 22, 29].

Tabel 4. Arvutatud Tafeli sõltuvuse tõus erinevatel temperatuuridel 20% sideaine kontsentratsiooniga materjalidel (joonis 15).

Temperatuur / °C	Tafeli sõltuvuse tõus / mV dec ⁻¹	
	C	Pt-C
10	-46(3)	-74(4)
22	-55(3)	-77(4)
40	-62(4)	-76(4)
60	-73(4)	-87(5)

Kasutades Arrheniuse valemit (valem 20) ning kineetiliste voolutiheduste temperatuurist sõltuvuse graafikuid (joonis 23) leiti ORRi aktivatsioonienergiad erinevatel sideaine kontsentratsioonidel Pt-C korral (tabel 5). Selgub, et sideaine kontsentratsioon mõjutab ORRi aktivatsioonienergiat. Madalaim arvutatud ORRi aktivatsioonienergia saadi 30% sideaine sisaldusega Pt-C materjalil (tabel 5), mis on seletatav optimaalse lähteainete ja produktide liikuvusega katalüsaatorikihis. Kirjandusest võib leida väga erinevaid ORRi aktivatsioonienergiad sõltuvalt uuritud katalüsaatorist ning selle valmistusviisist [4]. Antud töös leitud ORRi aktivatsioonienergiad Pt-ga modifitseeritud süsinikmaterjali jaoks on heas kooskõlas kirjanduses toodud andmetega [4, 23].

Tabel 5. ORR aktivatsioonienergiad (A_e / kJ / mol) Pt-C-l 0,1 M KOH-is.

E / V vs Hg/HgO/ 0,1 M KOH	Nafion [®] i kontsentratsioon / %			
	5	20	30	50
0,05	30(4)	27(4)	-	23(3)
0,01	26(3)	22(3)	13(3)	23(3)
-0,03	24(3)	21(3)	14(3)	21(3)
-0,07	24(3)	19(2)	15(3)	22(3)

Difusioonlimiteeritud protsessi voolutiheduste alast on Levich'i valemi (valem 2, tabel 1) abil arvutatud ORRi käigus üleminevate elektronide arv. Erinevad sideaine kontsentratsioonid ja keskkonna temperatuurid ei avaldanud üleminevate elektronide arvule olulist mõju: C korral saadi üleminevate elektronide arvuks ~3 ja Pt-C korral ~4, mis on heas kooskõlas kirjanduses toodud andmetega [21, 22, 29, 33, 34, 44-46].

Konstantsel sideaine kontsentratsioonil mõõdetud hapniku redutseerumise maksimaalsele voolutihedusele vastav elektrodipotentsiaal nihkub temperatuuri tõstmisel positiivsemate elektrodipotentsiaalide suunas ning voolutiheduste absoluutväärtused vähenevad (joonised 24, 25). Antud joonised näitavad, et materjalide ORRi ülepinge väheneb temperatuuri tõstmisel, mis läheb kokku ka RDE andmetega.

Antud uurimistöö tulemused kinnitavad, et reaalsetes PEMFCdes on oluline töötada võimalikult kõrgel temperatuuril, et saavutada maksimaalne ORRi kiirus. Käesolevas töös tehti kindlaks, et optimaalne Nafion®i kontsentratsioon C ja Pt-C materjalidest valmistatud elektrootides jääb vahemikku 20-30%. Nafion®i sisaldusest ja temperatuuri tõstmisest tingitud aktiivsuse kasvu tuleks uurida tulevastes töödes reaaalses kütuseelemendi ühikrakus, sest seal oleks võimalik ORRi uurida reaalsetel töötavas süsteemis ka kõrgematel temperatuuridel, kui seda on võimalik teha avatud süsteemis, vesilahuses ja klaasist mõõterakus.

Kokkuvõte

Antud töös uuriti sideainena kasutatava Nafion®i kontsentratsiooni mõju klaassüsinikelektroodi pinnale kantud katalüsaatorikihi hapniku redutseerumisreaktsiooni kineetikale erinevatel temperatuuridel aluselises lahuses. Uuritava materjalina kasutati mikromesopoorset karbiidset päritolu süsinikkandjat ja selle Pt nanoosakestega aktiveeritud vormi (Pt-C). Valitud materjale uuriti erinevate füüsikaliste ja elektrokeemiliste meetoditega.

Skaneeriva elektronmikroskoopia, transmissioon-elektronmikroskoopia ja röntgen-difraktsiooni analüüsides järeldus, et Pt nanoosakesed (<5 nm) on sadenenud alusmaterjalile ühtlaselt ning modifitseerimise käigus pole muutunud süsinikust (C) aluspinna osakeste suurus. Sama tulemus saadi ka BET analüüsil, mis näitas, et modifitseerimisel säilib materjali mikromesopoorus, kuid toimub materjali eripinna märgatav vähenemine.

Pöörleva ketaselektroodi ja tsüklilise voltamperomeetria andmetest leiti, et süsiniku Pt-ga modifitseerimine vähendab materjali hapniku redutseerumise ülepinge. Hapniku redutseerumisreaktsiooni ülepinge mõjutasid ka sideaine kontsentratsioon ja keskkonna temperatuur. Temperatuuri tõstmisel hapniku redutseerumisreaktsiooni ülepinge vähenes ning väikseim ülepinge kõikidel uuritud temperatuuridel oli Nafion®i 20-30% sisaldusega materjalil. Kasutades Arrheniuse valemit ja kineetiliste voolutiheduste temperatuurist sõltuvusi leiti ORRi aktivatsioonienergiad (13-30 kJ mol⁻¹), mis on kooskõlas kirjanduses toodud andmetega Pt nanoosakestega modifitseeritud süsiniku jaoks. Madalaim arvutatud ORRi aktivatsioonienergia saadi 30% sideaine sisaldusega Pt-C materjali korral. Koutecky-Levich'i meetodil arvutatud üleminevate elektronide arvu mõjutasid valitud katsetingimused vähe ning C korral oli see ~3 ja Pt-C korral ~4, mis on kooskõlas ka kirjanduse andmetega.

Käesolev töö on oluliseks lähtematerjaliks tulevasteks töödeks polümeerelektrolüüt-membraaniga kütuseelementide materjalide uuringute vallas. Järgnevates töödes tuleks mõõta samu materjale kütuseelemendi ühikrakus, et veelgi täpsemalt optimeerida elektrootodides kasutatavate materjalide kontsentratsioone reaalses töötingimustes. Optimeeritud elektrootodi koostis võimaldaks saavutada kõrgemaid kütuseelemendi efektiivsuseid ning pikendada eluiga, mis vähendaks süsteemi hinda ning võimaldaks tehnoloogia kommertsialiseerimist.

Influence of the Nafion[®] Concentration and Temperature on the Oxygen Reduction Reaction Kinetics on Different Catalysts

Vahur Steinberg

Summary

In this work, the influence of Nafion[®] content in the catalyst layer and variation of the temperature on the oxygen reduction reaction (ORR) at unmodified and Pt modified molybdenum carbide derived carbon materials were investigated in 0.1 M KOH aqueous solution. Experiments were conducted within the temperature range from 10 to 80 °C and applying the various Nafion[®] contents (5, 20, 30 and 50 wt%) in electrode layers. Prepared catalysts were characterized by various physical and electrochemical methods.

The high resolution scanning electron microscopy and high resolution transmission electron microscopy images demonstrate very well reserved carbon support's structure even after the modification of the C with Pt nanoclusters. The N₂ sorption analysis show that specific surface area increases in order: carbon material with small addition of Nafion[®] binder (5 wt%), Pt modified material and carbide derivated carbon powder. Also, it was demonstrated that all studied materials have hierarchical micro- and mesoporous structure.

The rotating disc electrode and cyclic voltammetry data demonstrated that Pt nanocluster modified carbon has significantly lower ORR overpotential compared with the unmodified carbon catalyst at all temperatures and Nafion[®] concentrations studied. The activity of the ORR increases with increasing temperature. The Nafion[®] content in the range 20-30 wt% in the catalyst layer has been found to be optimal for oxygen reduction reaction. Based on the Koutecky-Levich analysis, the number of electrons transferred was ~3 and ~4 for C and Pt-C, respectively.

The Tafel-like plots constructed for catalysts have been used to estimate the electrode potential-dependent activation energies for the rate limiting step of the oxygen reduction in alkaline solution. Experimental activation energies were obtained at fixed electrode potentials using Arrheniuse equation and were found to be in the range from 13 to 30 kJ mol⁻¹ over the potential range from 0.05 to -0.07V vs vs Hg/HgO/ 0,1 M KOH. These values are in a good agreement with the literature data.

The further optimization of the catalyst composition includes different content of the platinum as well as the Nafion[®] at various conditions for the real two electrode fuel cell testing systems are needed for all-embracing discussion and better understanding of the limiting processes and technological nuances in PEMFC under development at University of Tartu.

Kasutatud kirjandus

1. US Department of Energy, Office of Fossil Energy, National Energy Technology Laboratory, Fuel Cell Handbook, 7th ed., EG&G Technical Services, Inc., USA, 2004.
2. C. Rayment, S. Sherwin, Introduction to Fuel Cell Technology. Notre Dame, USA, 2003.
3. J. Zhang, H. Zhang, J. Wu, J. Zhang, PEM Fuel Cell Testing and Diagnosis, Elsevier Inc., UK, 2013.
4. J. Zhang (Eds.), PEM Fuel Cell Electrocatalysts and Catalyst Layers. Fundamentals and Applications, Springer-Verlag London Ltd, London, 2008.
5. S. Basu (Ed.), Recent Trends in Fuel Cell Science and Technology, Springer, New York, 2007.
6. S.-K. Lee, S.-I. Pyun, S.-J. Lee, K.-N. Jung, Mechanism transition of mixed diffusion and charge transfer-controlled to diffusion-controlled oxygen reduction at Pt-dispersed carbon electrode by Pt loading, Nafion content and temperature. *Electrochim. Acta*, 53 (2007) 740.
7. Ramani, V. Fuel cells. *Electrochem. Soc. Int.*, 15 (2006) 41.
8. R. J. Koestner, D. A. Cullen, R. Kukreja, S. Minko, H. M. Meyer III, Z. Liu, K. L. More, High-Resolution Mapping of the PFSA Polymer Distribution in PEFC Electrode Layers. *ECS Trans.*, 64 (2014) 819.
9. A. Jänes, T. Thomberg, H. Kurig, E. Lust, Nanoscale fine-tuning of porosity of carbide-derived carbon prepared from molybdenum carbide, *Carbon* 47 (2009) 23.
10. D. Songa, Q. Wang, Z. Liua, M. Eikerlinga, Z. Xiea, T. Navessina, S. Holdcrofta, A method for optimizing distributions of Nafion and Pt in cathode catalyst layers of PEM fuel cells. *Electrochim. Acta*, 50 (2005) 3347.
11. S. Urbonaite, Synthesis and Characterisation of Carbide Derived Carbons. Doktoritöö, Stockholm, 2008, pp. 1-82.
12. G. Álvarez, F. Alcaide, O. Miguel, L. Calvillo, M. J. Lázaro, J. J. Quintana, J. C. Caldeón, E. Pastor, Technical electrodes catalyzed with PtRu on mesoporous ordered carbons for liquid direct methanol fuel cells. *J. Solid State Electrochem.*, 14 (2010) 1027.
13. O. Antoine, Y. Bultel, R. Durand, Oxygen reduction reaction kinetics and mechanism on platinum nanoparticles inside Nafion[®]. *J. Electroanal. Chem.*, 499 (2001) 85.

14. P. V. Shanahan, L. B. Xu, C. D. Liang, M. Waje, S. Dai, Y. S. Yan, Graphitic mesoporous carbon as a durable fuel cell catalyst support *J. Power Sources*, 185 (2008) 423.
15. F. J. Nores-Pondal, I. M. J. Vilella, H. Troiani, M. Granada, S. R. de Miguel, O. A. Scelza, H. R. Corti, Catalytic activity vs. size correlation in platinum catalysts of PEM fuel cells prepared on carbon black by different methods. *Int. J. Hydrogen Energy*, 34 (2009) 8193.
16. X. Wang, W. Li, Z. Chen, M. Waje, Y. Yan, Durability investigation of carbon nanotube as catalyst support for proton exchange membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 158 (2006) 154.
17. I. E. L. Stephens, A. S. Bondarenko, U. Grønbjerg, J. Rossmeisl, I. Chorkendorff, Understanding the electrocatalysis of oxygen reduction on platinum and its alloys. *Energy Environ. Sci.*, 5 (2012) 6744.
18. H. Iden, A. R. Kucernak, Analysis of effective surface area for electrochemical reaction derived from mass transport property. *J. Electroanal. Chem.*, 734 (2014) 61.
19. M. Winter, R. J. Brodd, What Are Batteries, Fuel Cells, and Supercapacitors? *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4245.
20. J. Zhang, S. Tang, L. Liao, W. Yu, J. Li, F. Seland, C. M. Haarberg, Improved catalytic activity of mixed platinum catalysts supported on various carbon nanomaterials. *J. Power Sources*, 267 (2014) 706.
21. E. Härk, R. Jäger, E. Lust, Effect of Platinum Nanoparticle Loading on Oxygen Reduction at a Pt Nanocluster-Activated Microporous-Mesoporous Carbon Support. *Electrocatalysis*, 6 (2015) 242.
22. R. Jäger, E. Härk, P.E. Kasatkin, E. Lust, Investigation of a Carbon-Supported Pt Electrode for Oxygen Reduction Reaction in 0.1 M KOH Aqueous Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 161 (2014) F861.
23. A. B. Anderson, J. Roques, S. Mukerjee, V. S. Murthi, N. M. Markovic, V. Stamenkovic, Activation Energies for Oxygen Reduction on Platinum Alloys: Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005) 1198.
24. E. Härk, R. Jäger, P. E. Kasatkin, V. Steinberg, T. Romann, P. Möller, R. Kanarbik, J. Aruväli, K. Kirsimäe, E. Lust, Oxygen Electrocatalysis on High-Surface Area Non-Pt Metal Modified Carbon Catalyst. *ECS Trans.*, 64 (2015) 11.

25. Y. H. Cho, H. S. Park, Y. H. Cho, D. S. Jung, H. Y. Park, Y. E. Sung, Effect of platinum amount in carbon supported platinum catalyst on performance of polymer electrolyte membrane fuel cell. *J. Power Sources*, 172 (2007) 89.
26. N. Alexeyeva, A. Sarapuu, K. Tammeveski, F. J. Vidal-Iglesias, J. Solla-Gullon, J. M. Feliu, Electroreduction of oxygen on Vulcan carbon supported Pd nanoparticles and Pd-M nanoalloys in acid and alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 56 (2011) 6702.
27. I. Kruusenberg, L. Matisen, Q. Shah, A. M. Kannan, K. Tammeveski, Non-platinum cathode catalysts for alkaline membrane fuel cells. *Int. J. Hydrogen Energy*, 37 (2012) 4406.
28. K. Jukk, J. Kozlova, P. Ritslaid, V. Sammelselg, N. Alexeyeva, K. Tammeveski, Sputter-deposited Pt nanoparticle/multi-walled carbon nanotube composite catalyst for oxygen reduction reaction. *J. Electroanal. Chem.*, 708 (2013) 31.
29. R. Jäger, P.E. Kasatkin, E. Härk, E. Lust, Oxygen reduction on molybdenum carbide derived micromesoporous carbon electrode in alkaline solution. *Electrochem. Commun.*, 35 (2013) 97.
30. D. J. Connolly, W. F. Gresham, Fluorocarbon vinyl ether polymers. U.S. Patent 3,282,875, 1966.
31. K. A. Mauritz, R. B. Moore, State of Understanding of Nafion. *Chem. Rev.*, 104 (2004) 4535.
32. B. Smitha, S. Sridhar, A. A. Khan, Solid polymer electrolyte membranes for fuel cell applications - a review. *J. Membrane Sci.*, 259 (2005) 10.
33. E. Härk, R. Jäger, E. Lust, Oxygen Electrocatalysis on the Pt-Modified Carbon: Influence of KOH Concentration. *ECS Trans.*, 59 (2014) 137.
34. P. E. Kasatkin, E. Härk, R. Jäger, E. Lust, Oxygen Electrocatalysis on High-Surface Area Non-Pt Metal Modified Carbon Catalysts. *ECS Trans.*, 64 (2015) 115.
35. G. Merle, M. Wessling, K. Nijmeijer, Anion exchange membranes for alkaline fuel cells: A review, *J. Membrane Sci.*, 377 (2011) 1.
36. N. Bussayajarn, S. Therdthianwong, A. Therdthianwong, Improvement of cathodic reaction of proton exchange membrane fuel cell by ozone. *Int. J. Hydrogen Energy*, 32 (2007) 392.
37. N. Alexeyeva, K. Tammeveski, A. Lopez-Cudero, J. Solla-Gullón, J.M. Feliu, Electroreduction of oxygen on Pt nanoparticle/carbon nanotube nanocomposites in acid and alkaline solutions. *Electrochim. Acta*, 55 (2010) 794.

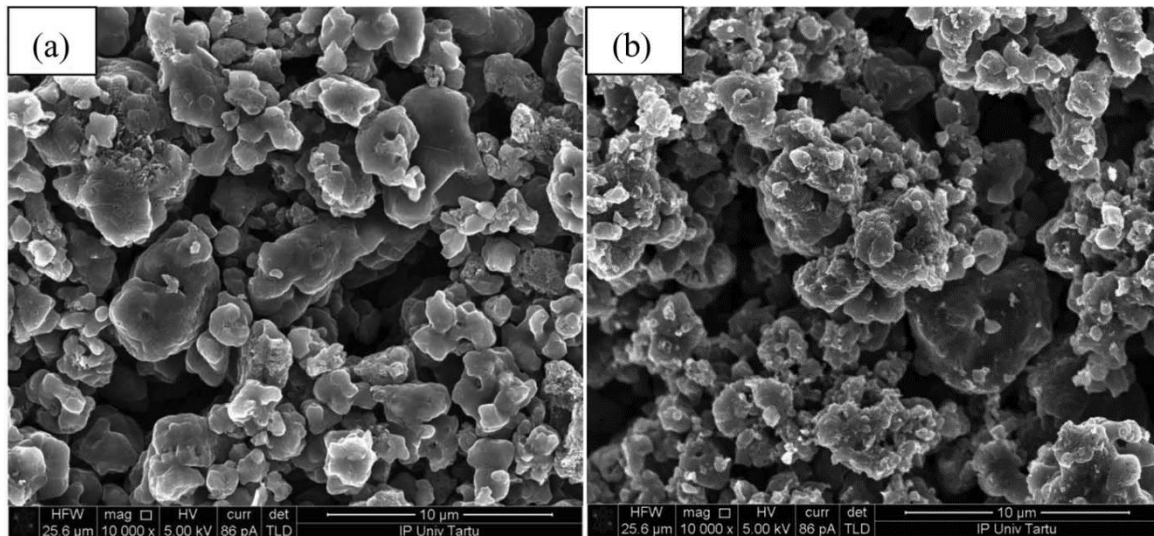
38. H. Erikson, A. Sarapuu, J. Kozlova, L. Matisen, V. Sammelselg, K. Tammeveski, Oxygen Electroreduction on Electrodeposited PdAu Nanoalloys. *Electrocatalysis*, 6 (2015) 77.
39. J. H. Moore (Eds.), N. Spencer (Eds.), *Encyclopedia of Chemical Physics and Physical Chemistry*, Volume II: Methods, Taylor & Francis, Bristol, 2001, pp 963-2110.
40. D. H. Kim, K. Park, M. J. Park, H.-W. Jung, D. Y. Jang, Numerical analysis for verifying the performance of lens system in a scanning electron microscope. *Optik – Int. J. Light Electron Opt.*, 121 (2010) 330.
41. A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd ed., John Wiley and Sons Inc., New York, Chichester, Weinheim, Brisbane, Singapore, Toronto, 2001, pp.1- 850.
42. V. Lazarescu, A. Hubbard, P. Somasundaran (Eds.), *Cyclic Voltammetry at Electrode Surface*, *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, Marcel Dekker, New York, 2002, pp. 1310 - 1343.
43. W. Xing, G. Yin, J. Zhang, *Rotating Electrode Methods and Oxygen Reduction Electrocatalysts*, Elsevier Inc., Holland, 2014.
44. B. B. Damaskin, O. A. Petrii, *Vvedenje v elektrokhimicheskuyu kinetiku*, Vysshaya shkola, Moskva, 1983, pp. 1-400.
45. U. A. Paulus, T. J. Schmidt, H. A. Gasteiger, R. J. Behm, Oxygen reduction on a high-surface area Pt/Vulcan carbon catalyst: a thin-film rotating ring-disk electrode study. *J. Electroanal. Chem.*, 495 (2001) 134.
46. V. Grozovski, H. Kasuk, J. Nerut, E. Härk, R. Jäger, I. Tallo, E. Lust, Oxygen Reduction at Shape-Controlled Platinum Nanoparticles and Composite Catalysts Based on (100)Pt Nanocubes on Microporous–Mesoporous Carbon Supports. *Chem. Electro. Chem.*, DOI: 10.1002/celc.201500021, ilmmuas.
47. G. S. Chai, S. B. Yoon, J.-S. Yu, J.-H. Choi, Y.-E. Sung, Ordered Porous Carbons with Tunable Pore Sizes as Catalyst Supports in Direct Methanol Fuel Cell. *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004) 7074.
48. R. Rizo, E. Herrero, J. M. Feliu, Oxygen reduction reaction on stepped platinum surfaces in alkaline media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 15416.
49. W. M. Haynes (Ed.), *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 95th edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 2013.

50. E. Lust, E. Härk, J. Nerut, K. Vaarmets, Pt and Pt–Ru catalysts for polymer electrolyte fuel cells deposited onto carbide derived carbon supports. *Electrochim. Acta*, 101 (2013) 130.
51. E. Härk, S. Sepp, P. Valk, K. Vaarmets, J. Nerut, R. Jäger, E. Lust, Impact of the Various Catalysts (Pt, Pt-Ru) Deposited onto Carbon Support to the Slow Oxygen Reduction Reaction Kinetics. *ECS Trans.*, 45 (2013) 1.
52. E. Härk, V. Steinberg, S. Sepp, K. Vaarmets, J. Nerut, T. Kallio, K. Kontturi, E. Lust, Electrochemical and Physical Characterization of Pt Activated Micromesoporous Vanadium Carbide Derived Carbon Electrodes in Sulfuric Acid Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 160 (2013) F923.
53. M. Gara, E. Laborda, P. Holdway, A. Crossley, C. J. V. Jones, R. G. Compton, Oxygen reduction at sparse arrays of platinum nanoparticles in aqueous acid: hydrogen peroxide as a liberated two electron intermediate. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15 (2013) 19487.
54. M. Gara, K. R. Ward, R. G. Compton, Nanomaterial modified electrodes: evaluating oxygen reduction catalysts. *Nanoscale*, 5 (2013) 7304.
55. K. R. Ward, M. Gara, N. S. Lawrence, R. S. Hartshorne, R. G. Compton, Nanoparticle modified electrodes can show an apparent increase in electrode kinetics due solely to altered surface geometry: The effective electrochemical rate constant for non-flat and non-uniform electrode surfaces. *J. Electroanal. Chem.*, 695 (2013) 1.
56. J. Masa, C. Batchelor-McAuley, W. Schuhmann, R. G. Compton, Koutecky-Levich analysis applied to nanoparticle modified rotating disk electrodes: Electrocatalysis or misinterpretation. *Nano Res.*, 7 (2014) 71.

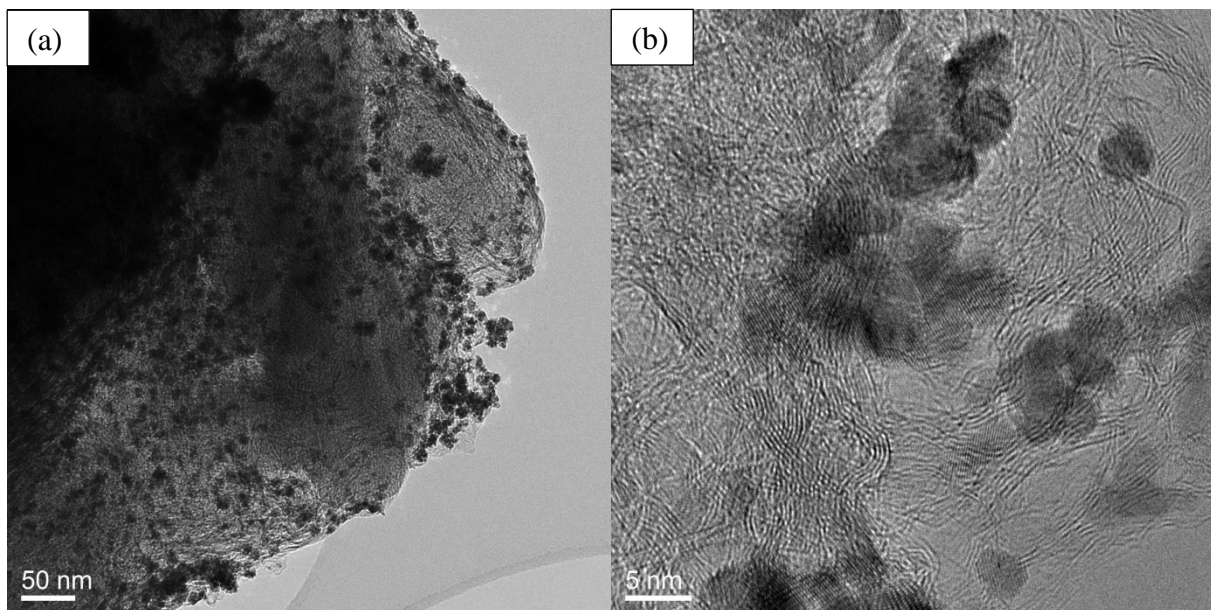
Tänu sõnad

Antud töö valmis tänu institutsionaalsele uurimistoetusele IUT20-13, Eesti energiatehnoloogia programmi TK117T, materjalitehnoloogia teadus- ja arendustegevuse toetamise projekti SLOKT12180T ning energiatehnoloogia teadus- ja arendustegevuse toetamise projekti SLOKT10209T toel. Autor tänab TEM piltide eest Prof K. Kontturi, Mrs N. Doani, Dr J. Huad ja Dr T. Kalliot Aalto Ülikoolist ning vedela lämmastiku sorptsioonianalüüsi teostajat Dr H. Kurigit. Autor tänab ka süsinikmaterjali (C) sünteesijaid: MSc I. Tallot ja Ms E. Teed, katsetel abistanud Ms P. E. Kasatkinit, XRD analüüsi teostajat Prof K. Kirsimäed ning skaneeriva elektronmikroskoopia tutvustajat Mr R. Kanarbikku. Eriti tänab autor oma juhendajaid Dr E. Härki ja Dr R. Jägerit.

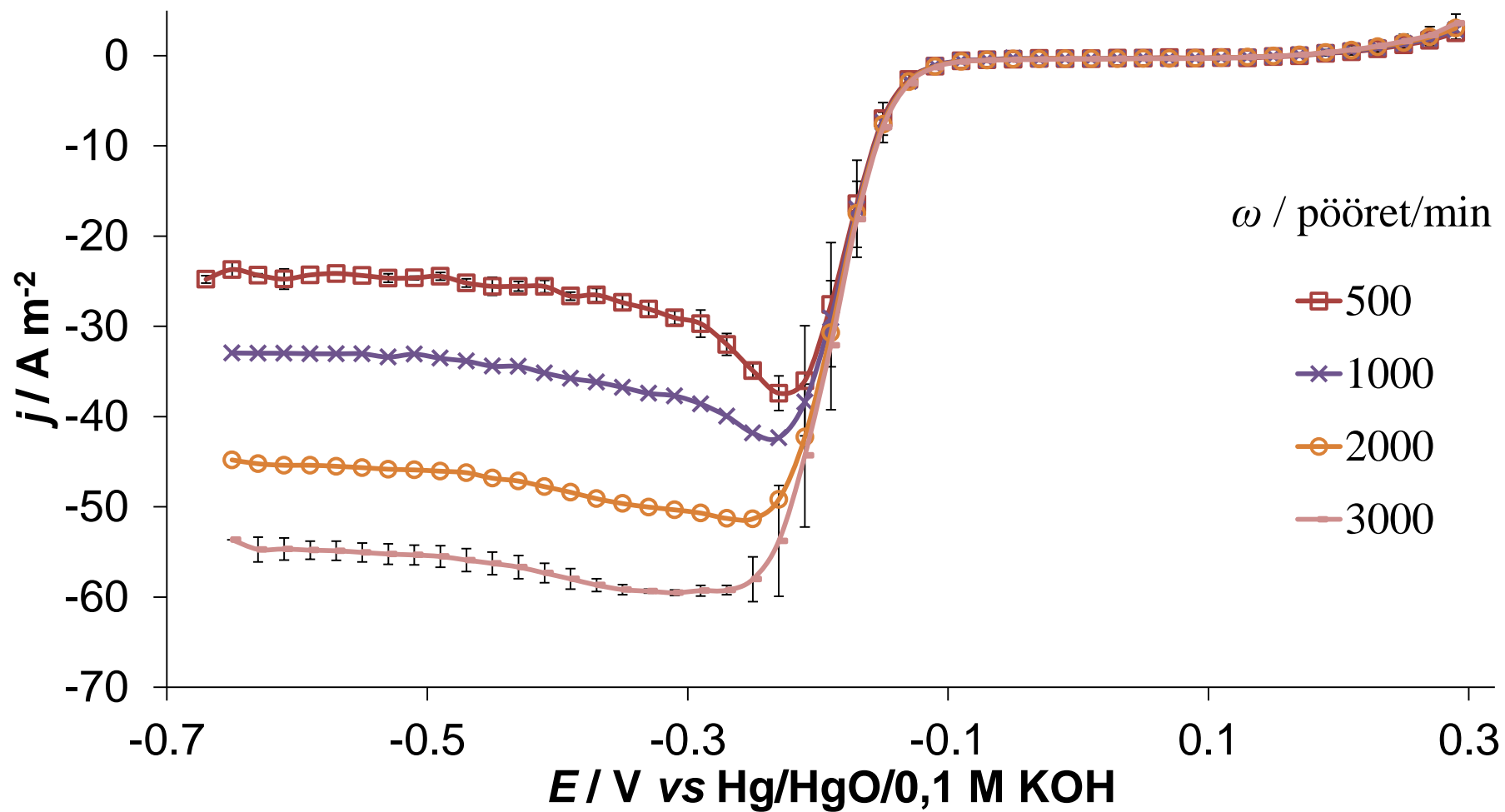
Lisad



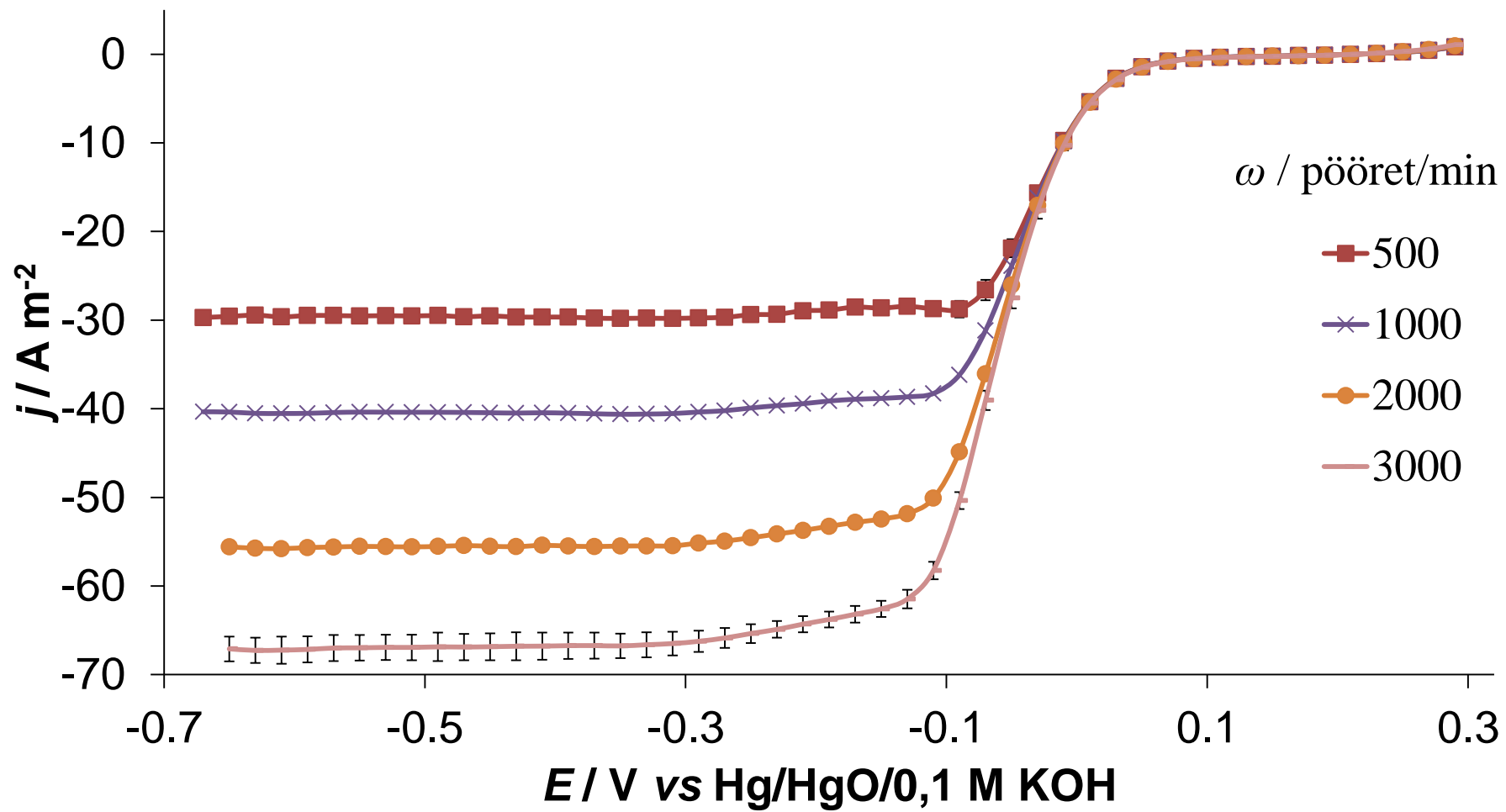
Joonis 7. Skaneeriva elektronmikroskoobi pildid a) C ja b) Pt-C materjalidest (5% Nafion[®]i sisaldusega) [22].



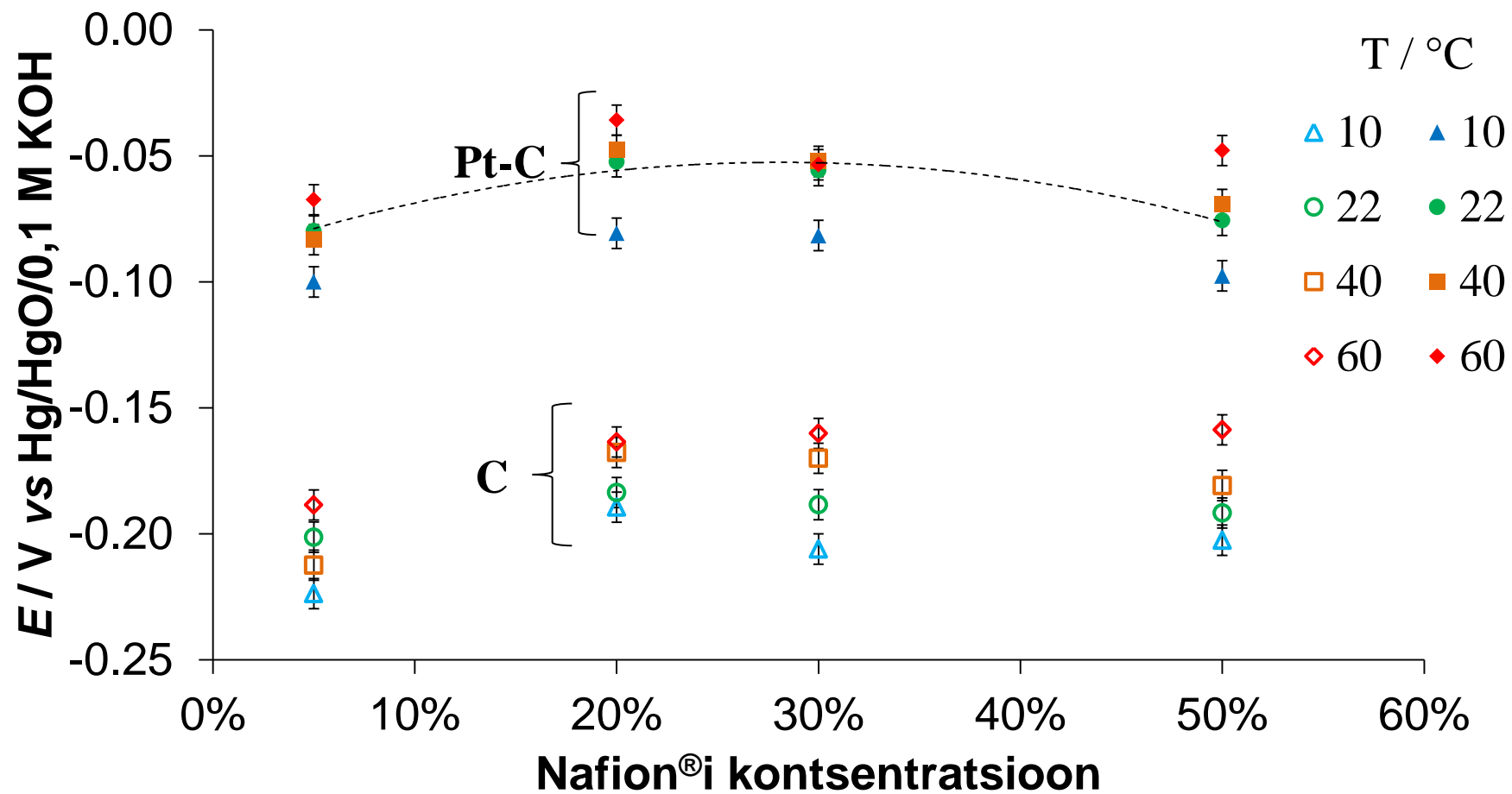
Joonis 8. Transmissioon elektronmikroskoobi pildid Pt-C materjalist: a) 50 nm skaalas, b) 5 nm skaalas.



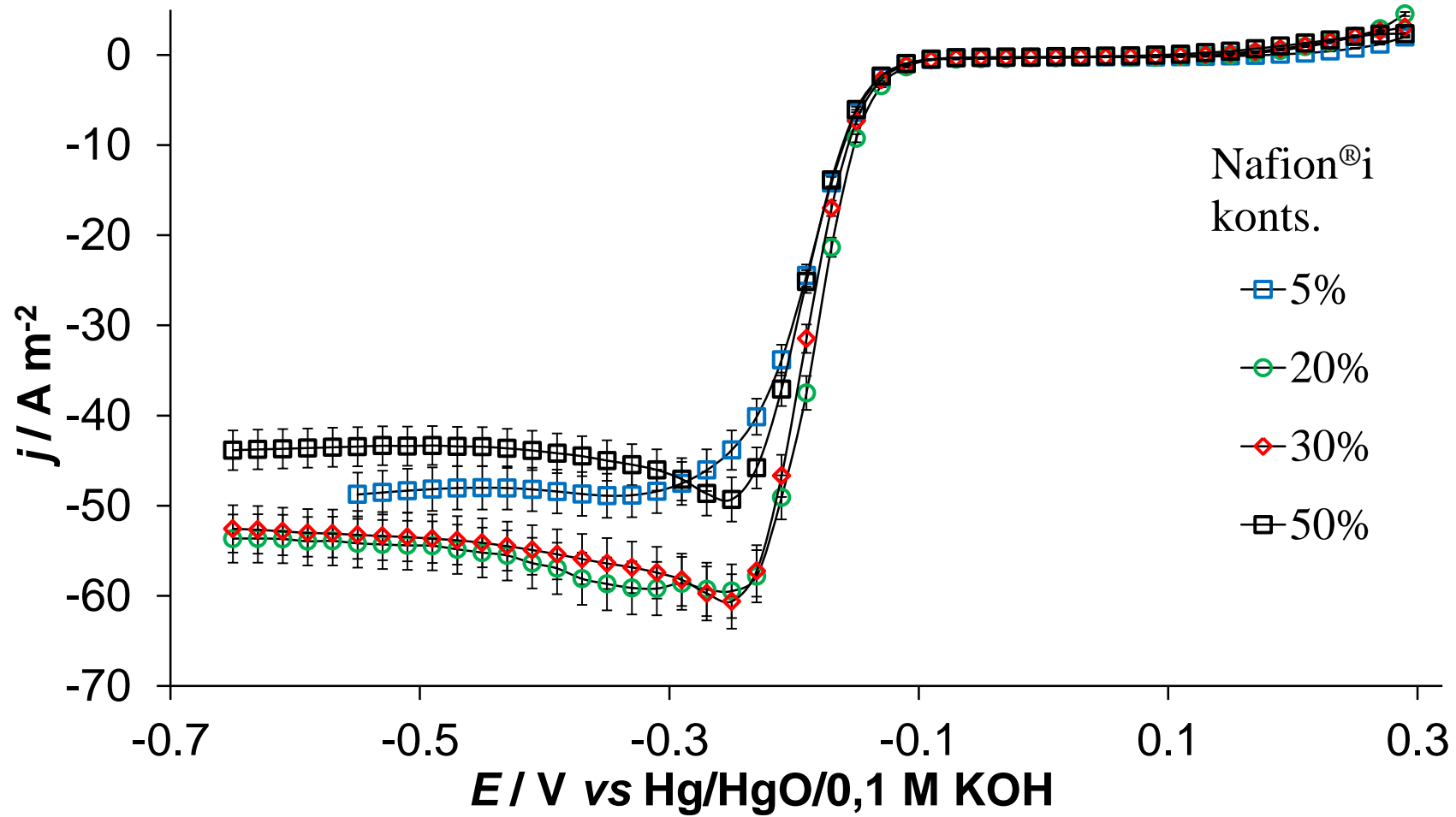
Joonis 9. Voolutiheduste elektroodi potentsiaalset sõltuvused C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses erinevatel pöörlemiskiirustel (märgitud joonisel) potentsiaali laotuskiirusel $v = 10 \text{ mV/s}$ ja temperatuuril $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



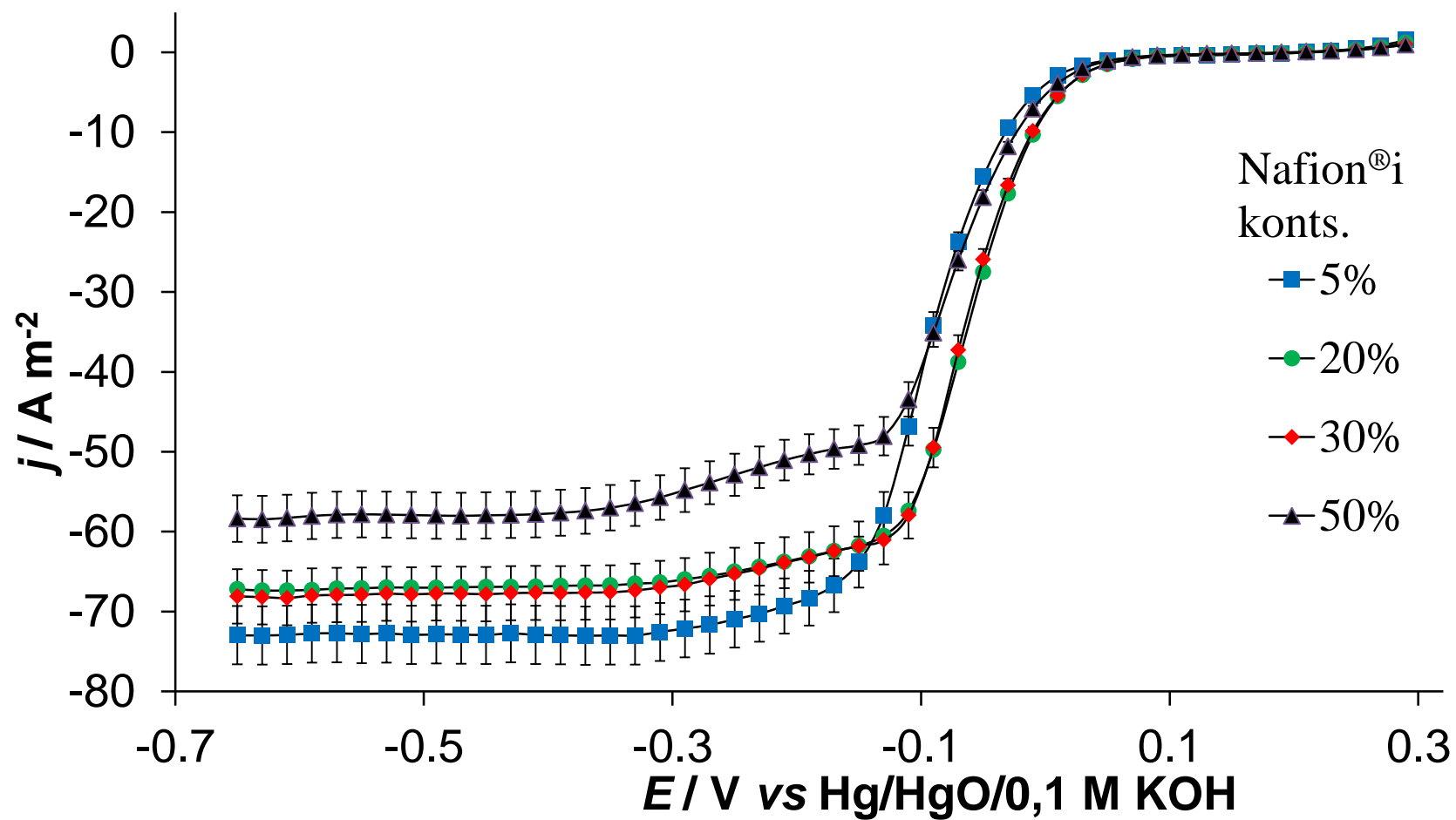
Joonis 10. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalst Pt-C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses erinevatel pöörlemiskiirustel (märgitud joonisel) potentsiaali laotuskiirusel $v = 10$ mV/s ja temperatuuril $T = 22$ °C.



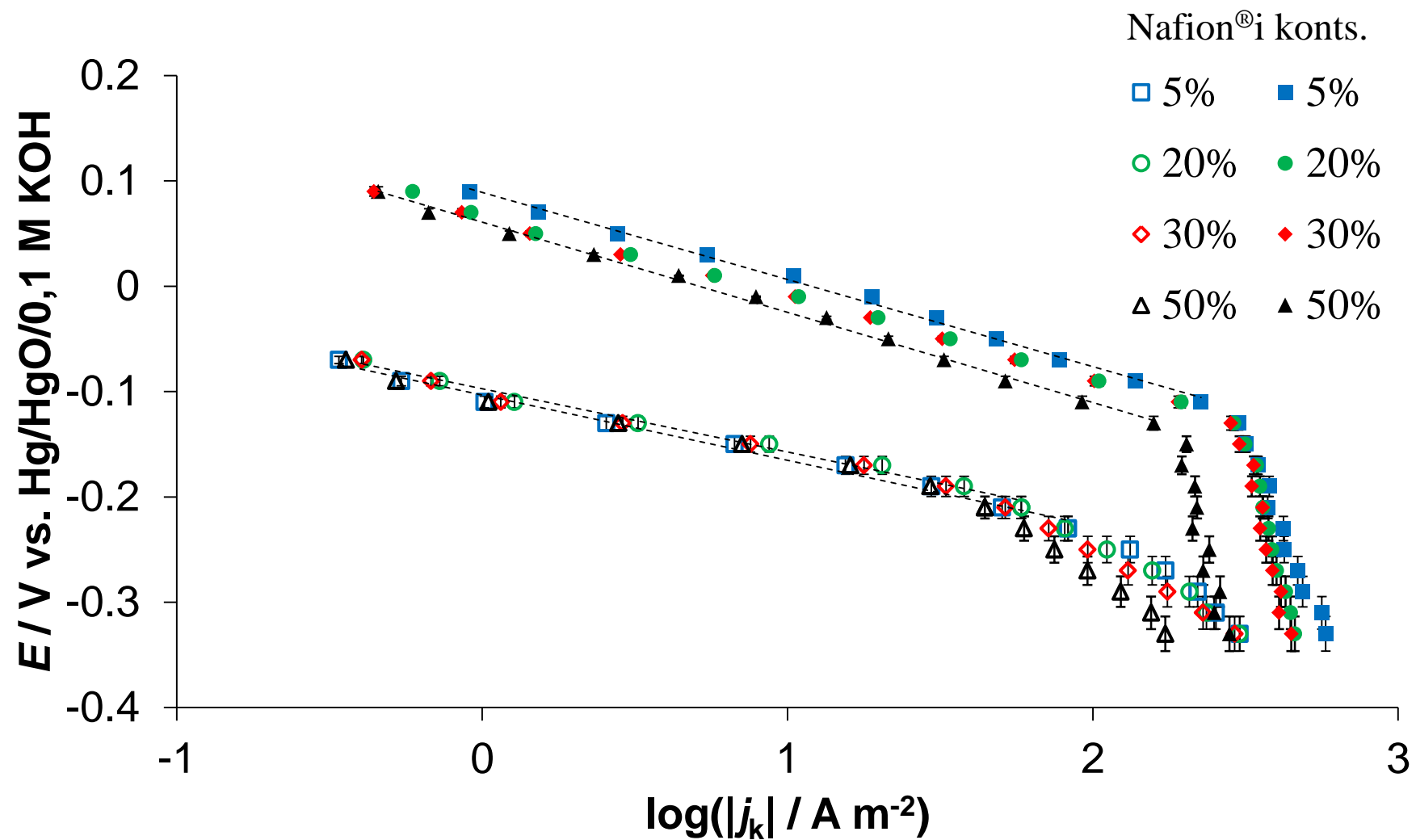
Joonis 11. Uuritud materjalide potentsiaali sõltuvus Nafion®i kontsentratsioonist konstantsel voolutihedusel ($j = 30 \text{ Am}^{-2}$) erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel) elektroodi pöörlemiskiirusel $\omega = 3000$ pöör/min ja potentsiaali laotuskiirusel $v = 10 \text{ mV/s}$.



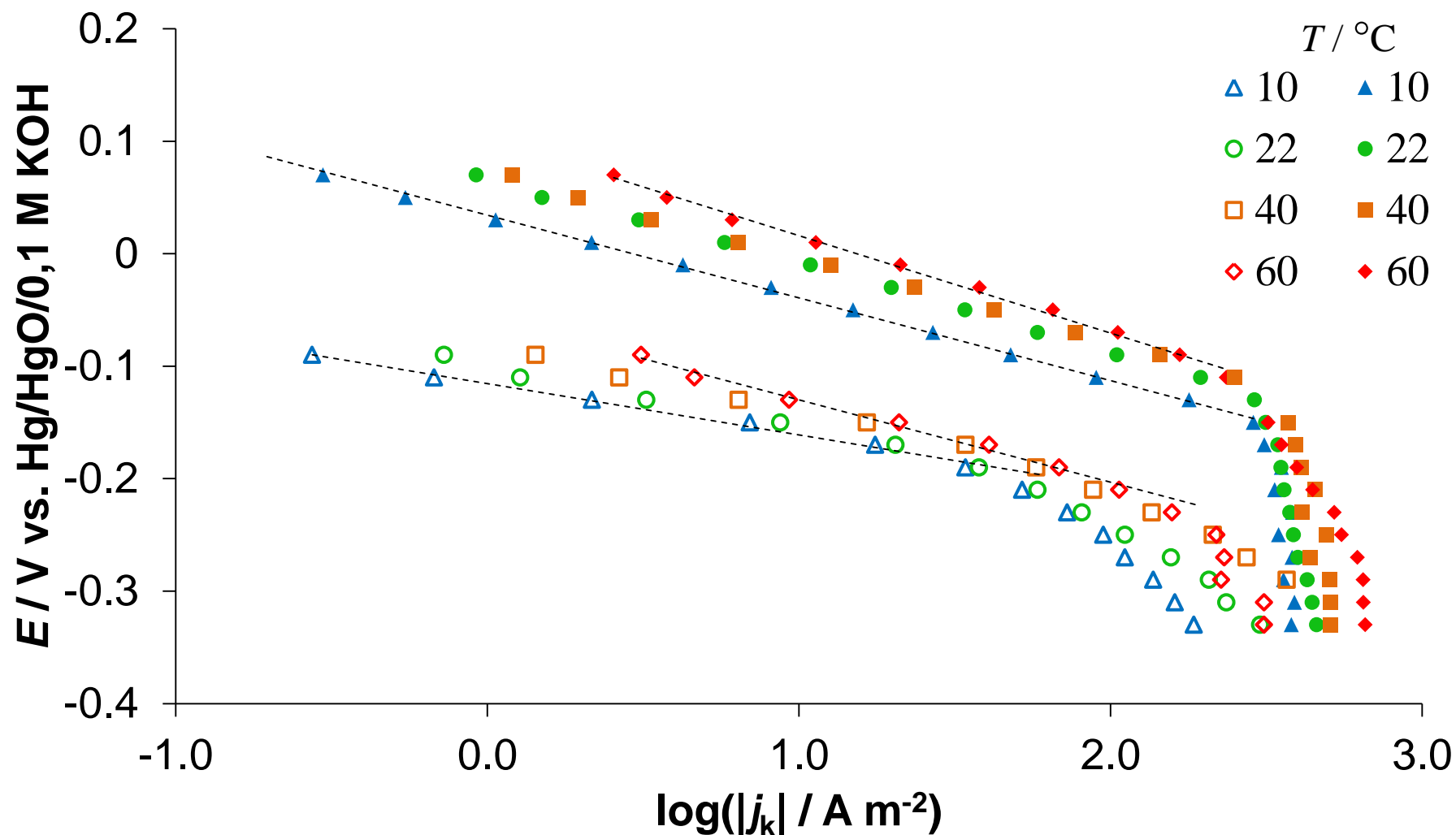
Joonis 12. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalist C-ga kaetud elektroodil erinevatel sideaine sisaldustel (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel $\omega = 3000$ pööret minutis potentsiaali laotuskiirusel $v = 10$ mV/s ja temperatuuril $T = 22$ °C.



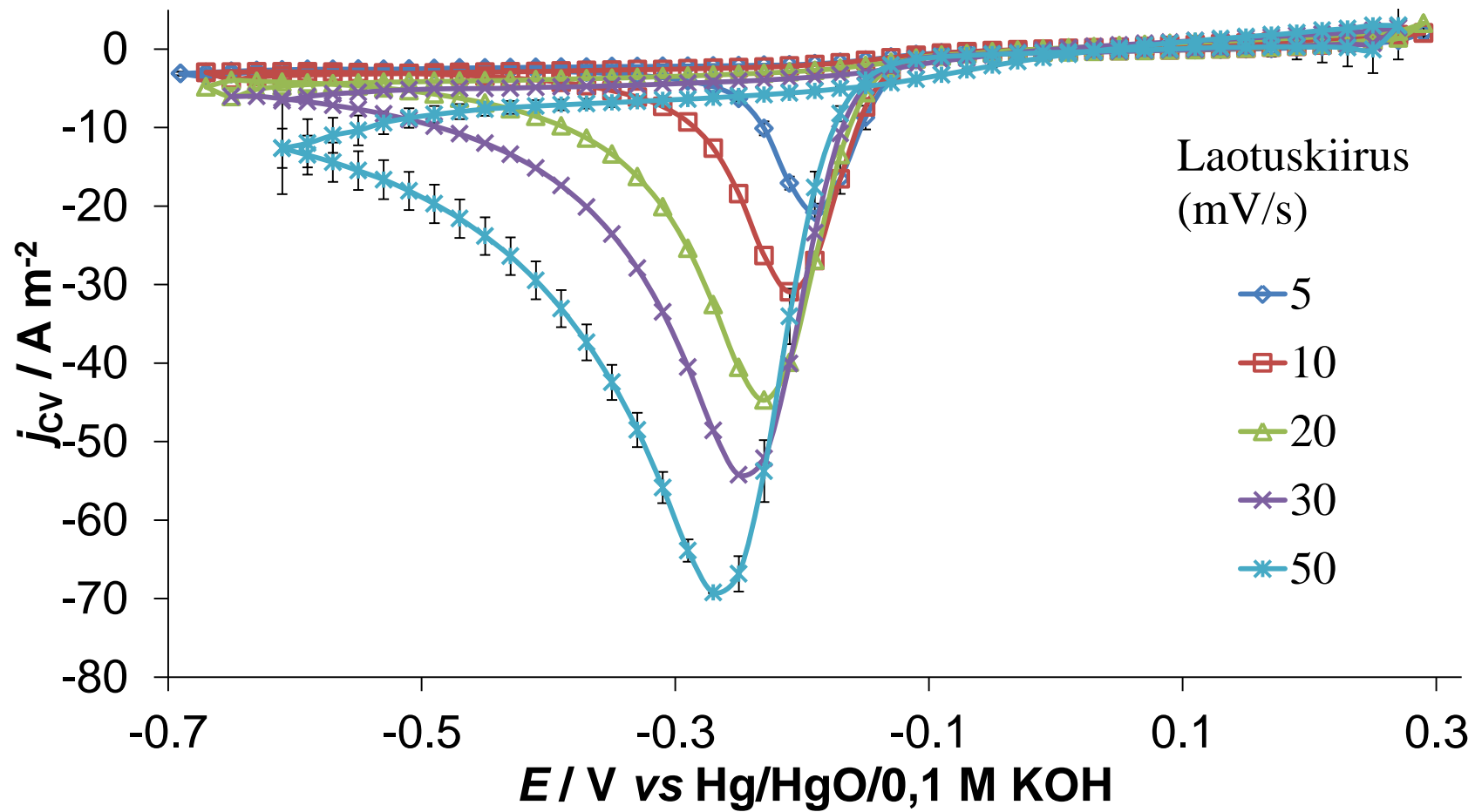
Joonis 13. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalist Pt-C-ga kaetud elektroodil erinevatel sideaine sisaldustel (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel $\omega = 3000$ pööret minutis potentsiaali laotuskiirusel $v = 10$ mV/s ja temperatuuril $T = 22$ °C.



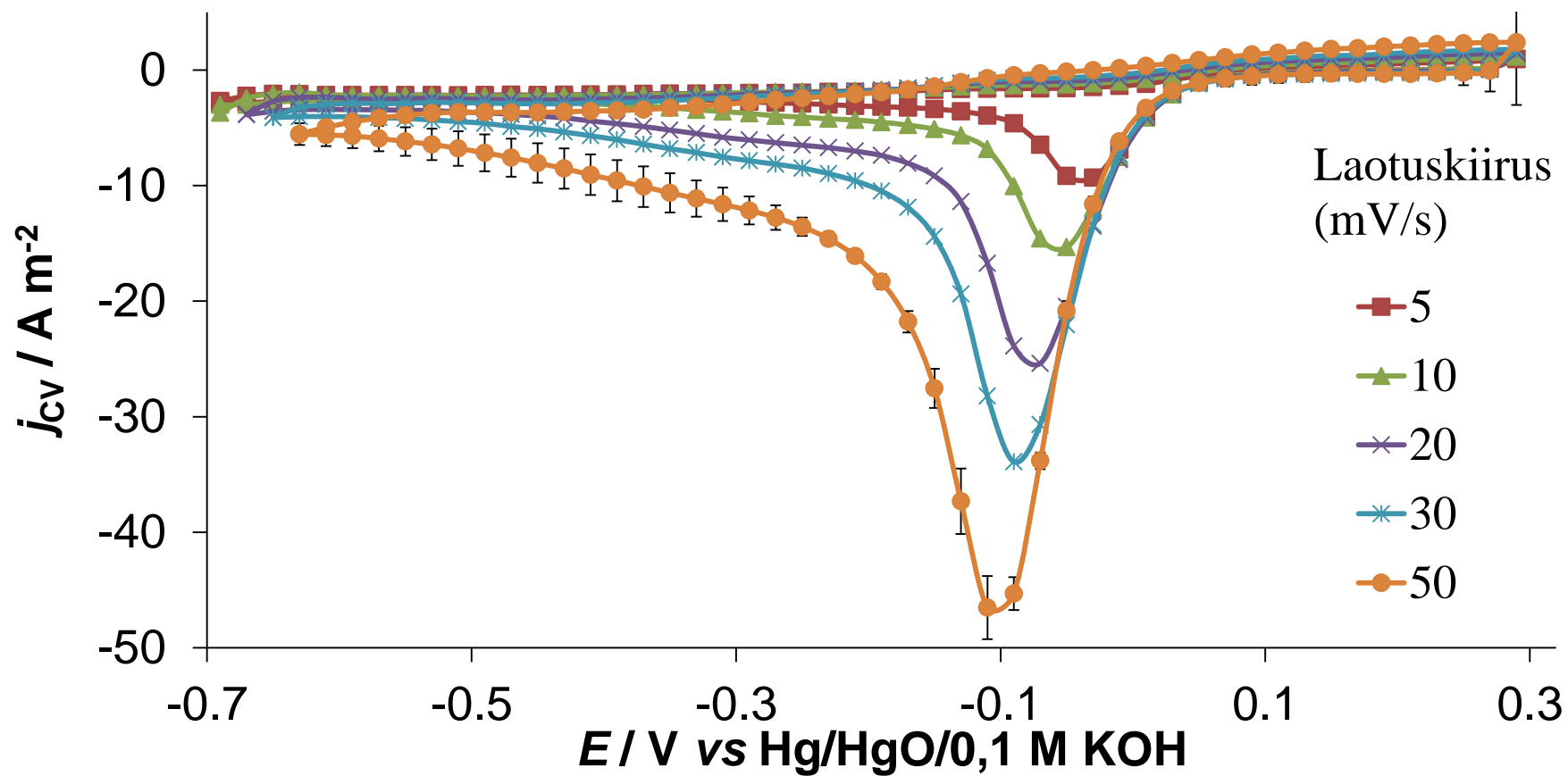
Joonis 14. Tafeli sõltuvused katalüsaatorite (C - tühjad markerid, Pt-C - täidetud markerid) jaoks erinevatel Nafion[®]i kontsentratsioonidel (märgitud joonisel) 22 °C juures.



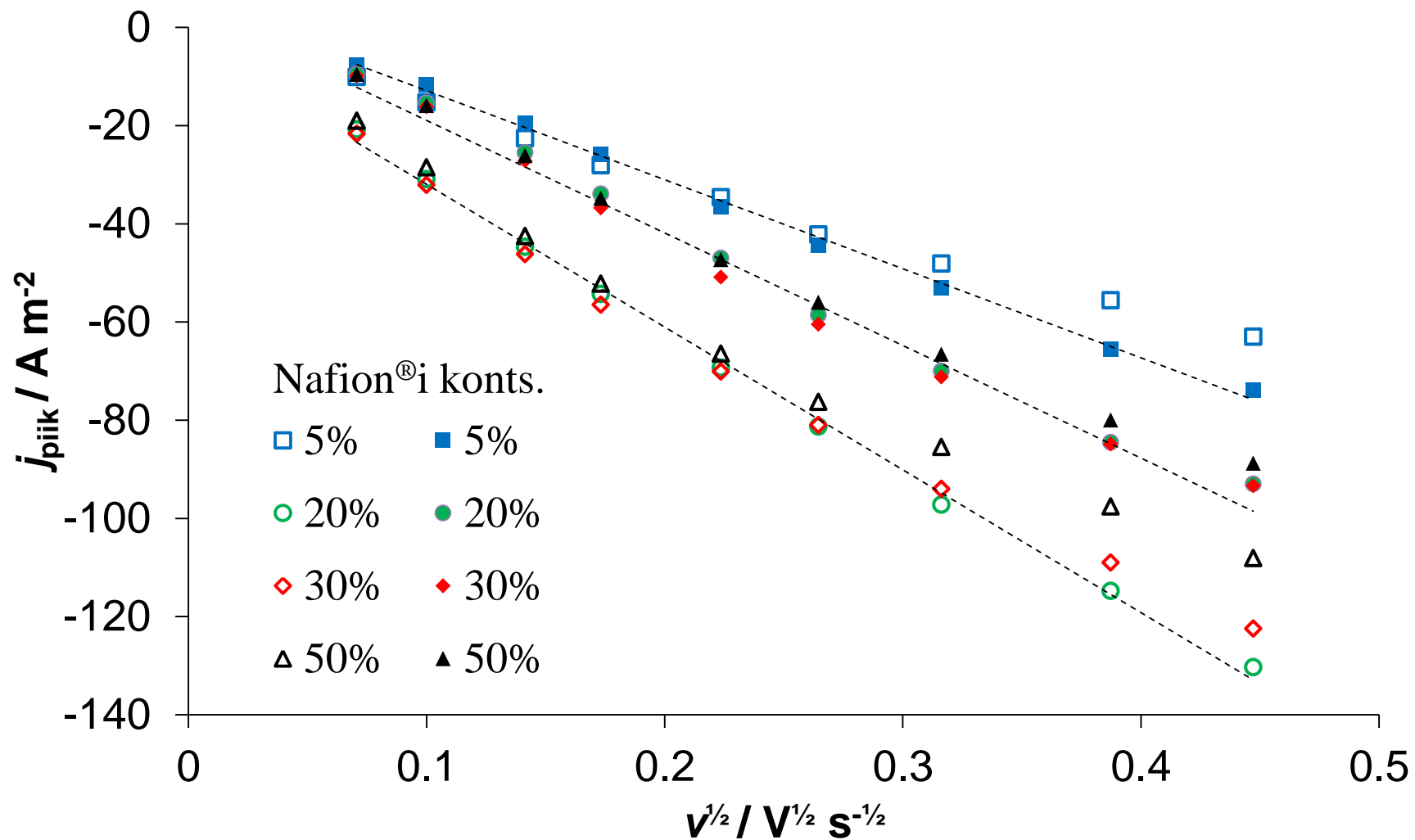
Joonis 15. Tafeli sõltuvused katalüsaatorite (C - tühjad markerid, Pt-C - täidetud markerid) jaoks 20% Nafion®i kontsentratsiooni korral erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel).



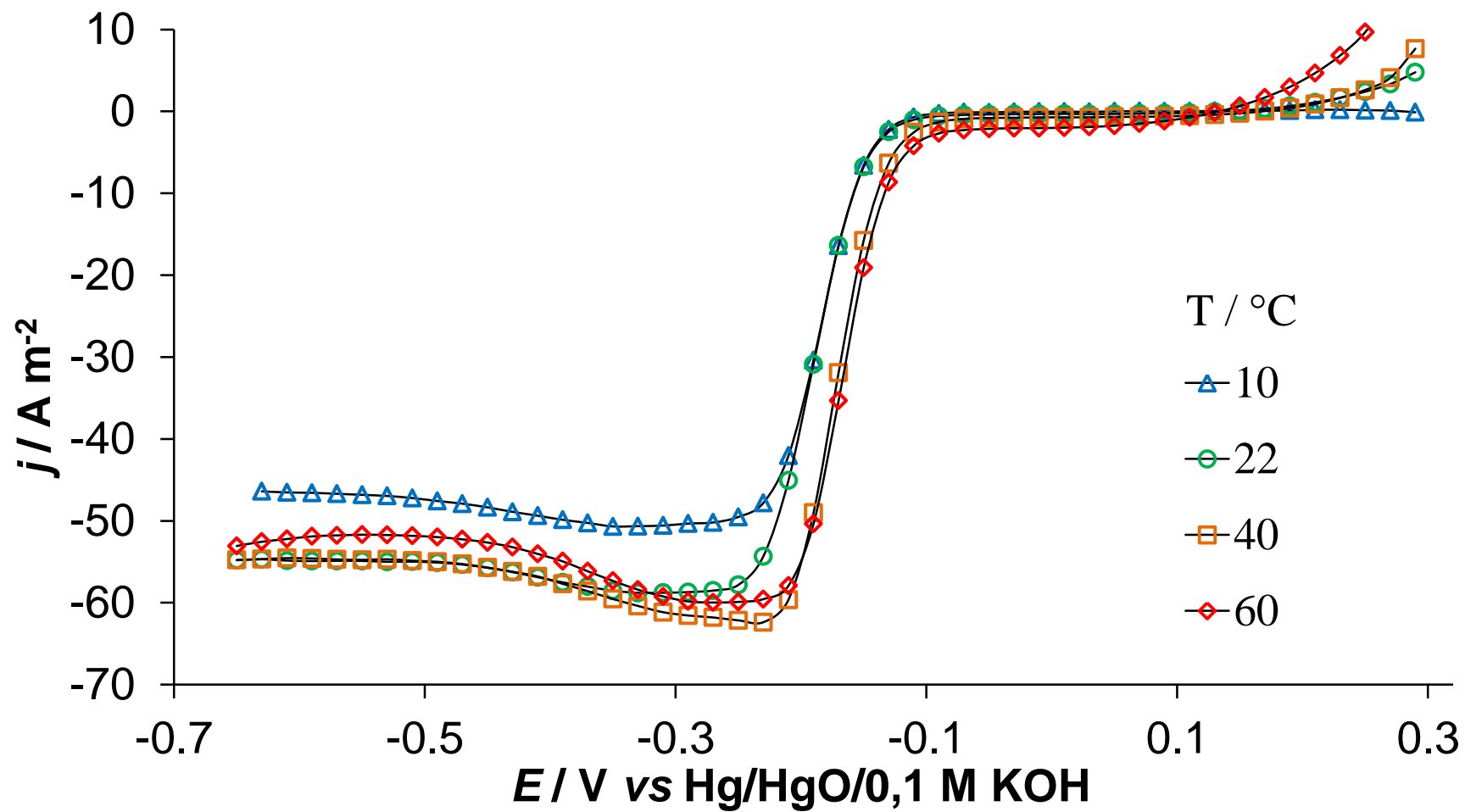
Joonis 16. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalist C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses erinevatel potentsiaali laotuskiirustel (märgitud joonisel) pöörlemiskiirusel $\omega = 0$ pöör/min ja temperatuuril $T = 22$ °C.



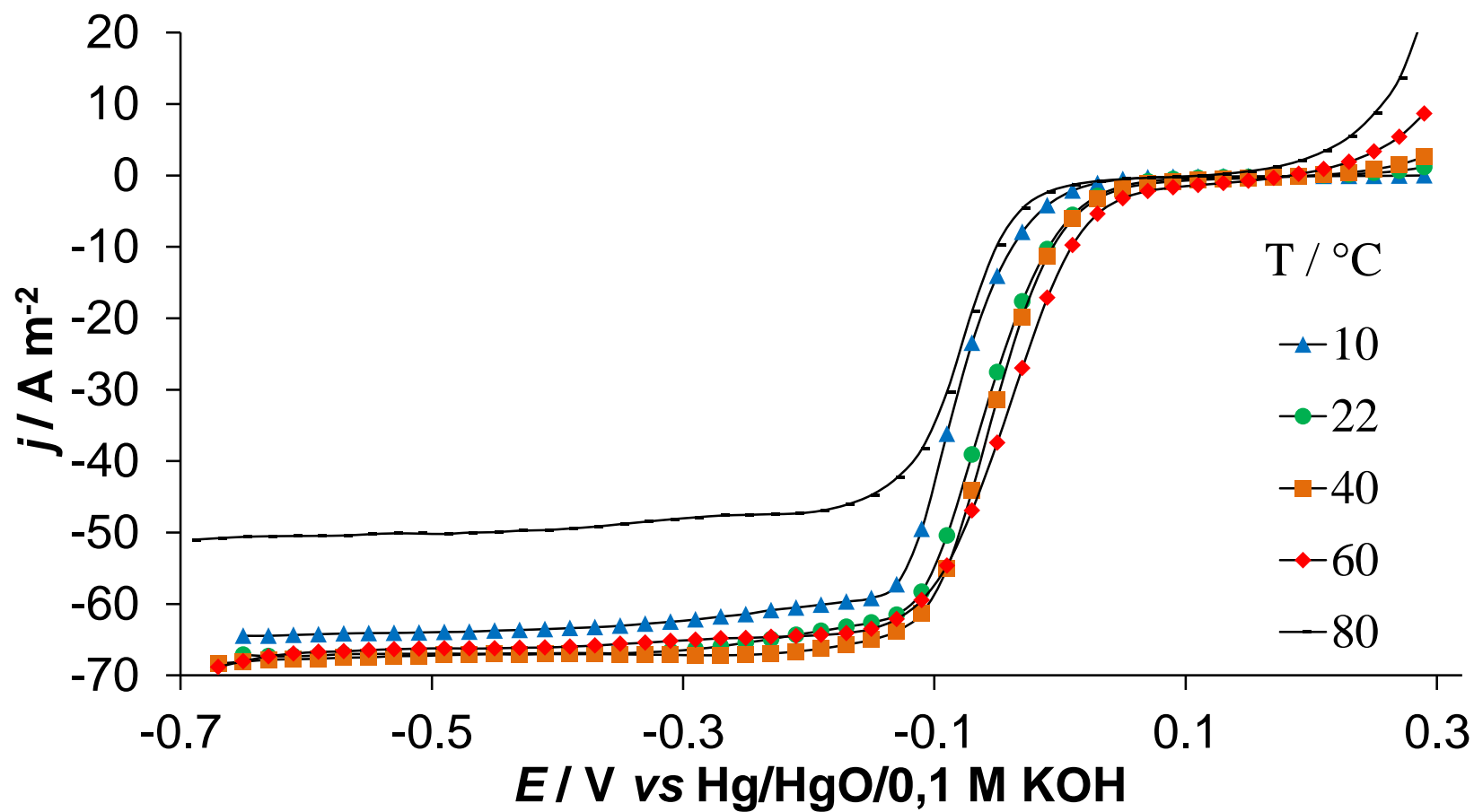
Joonis 17. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalist Pt-C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses erinevatel potentsiaali laotuskiirustel (märgitud joonisel) pöörlemiskiirusel $\omega = 0$ pööret/min ja temperatuuril $T = 22$ °C.



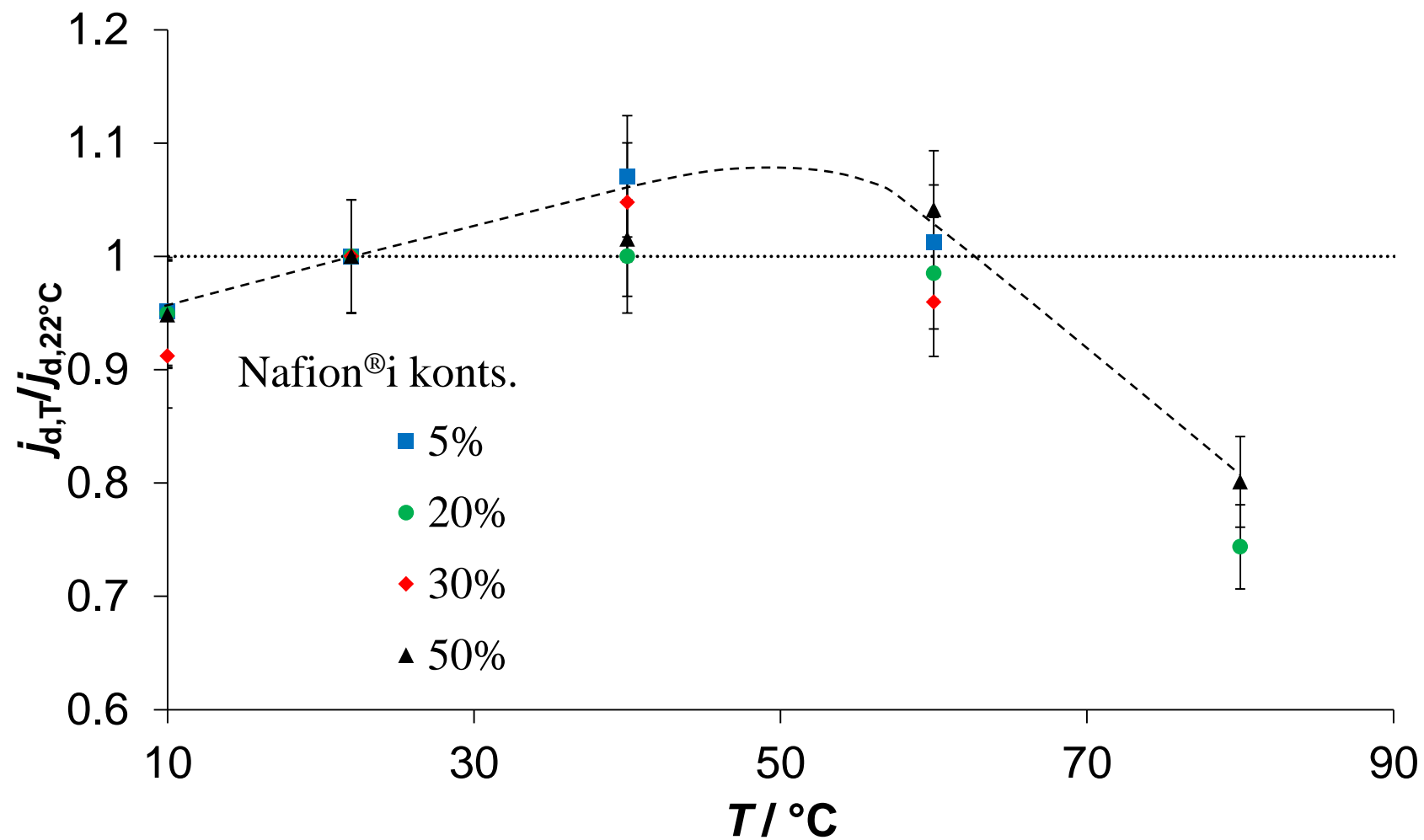
Joonis 18. Hapniku redutseerumise voolutiheduse väärtuse väärtuse sõltuvus potentsiaali laotuskiiruse ruutjuurest materjalide (C - tühi marker, Pt-C- täidetud marker) piigi potentsiaalil erinevatel sideaine kontsentratsioonidel (märgitud joonisel) ja temperatuuril $T = 22 \text{ }^{\circ}\text{C}$.



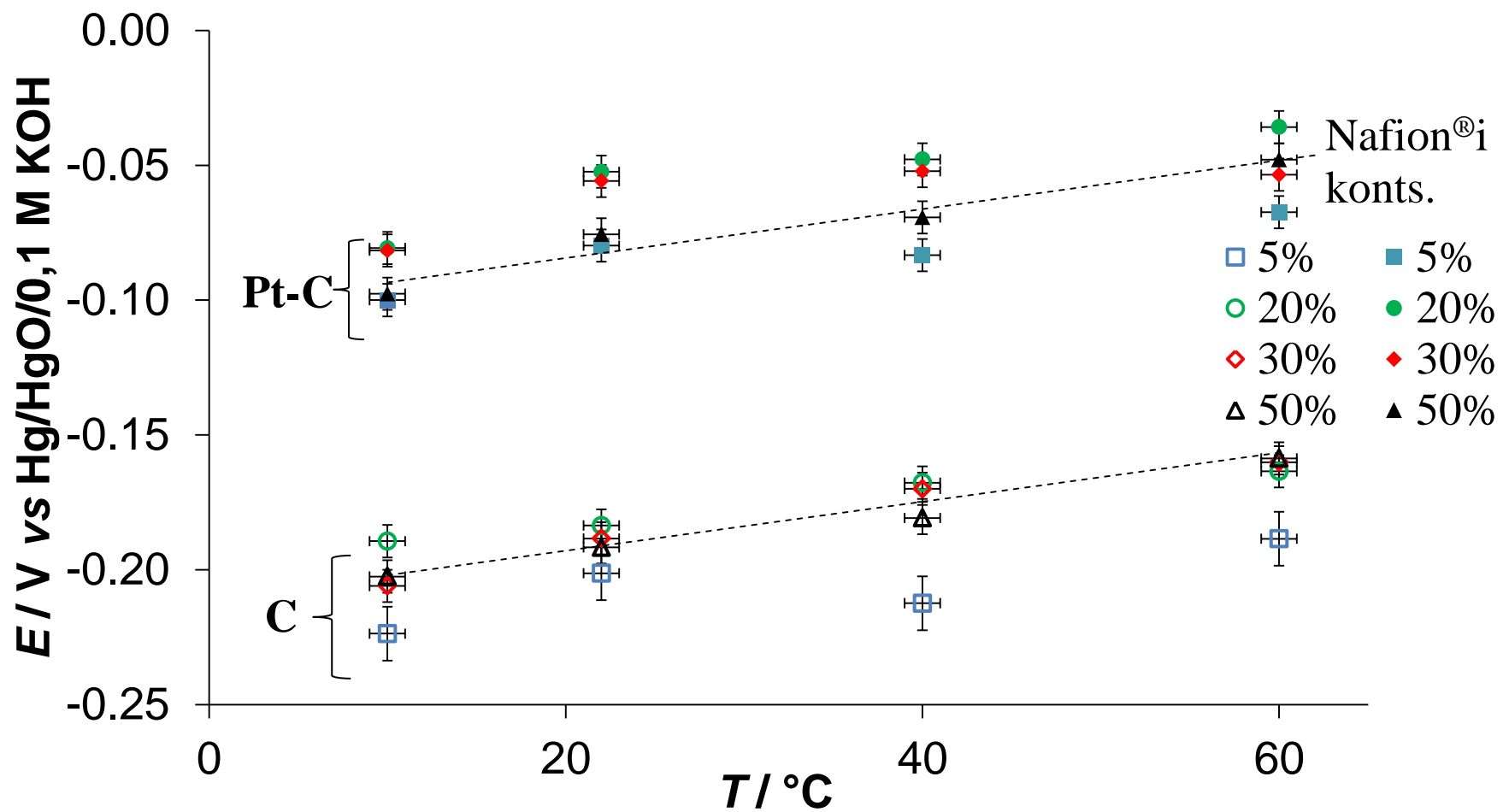
Joonis 19. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalst C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel $\omega = 3000$ pööret/min ja potentsiaali laotuskiirusel $\nu = 10$ mV/s.



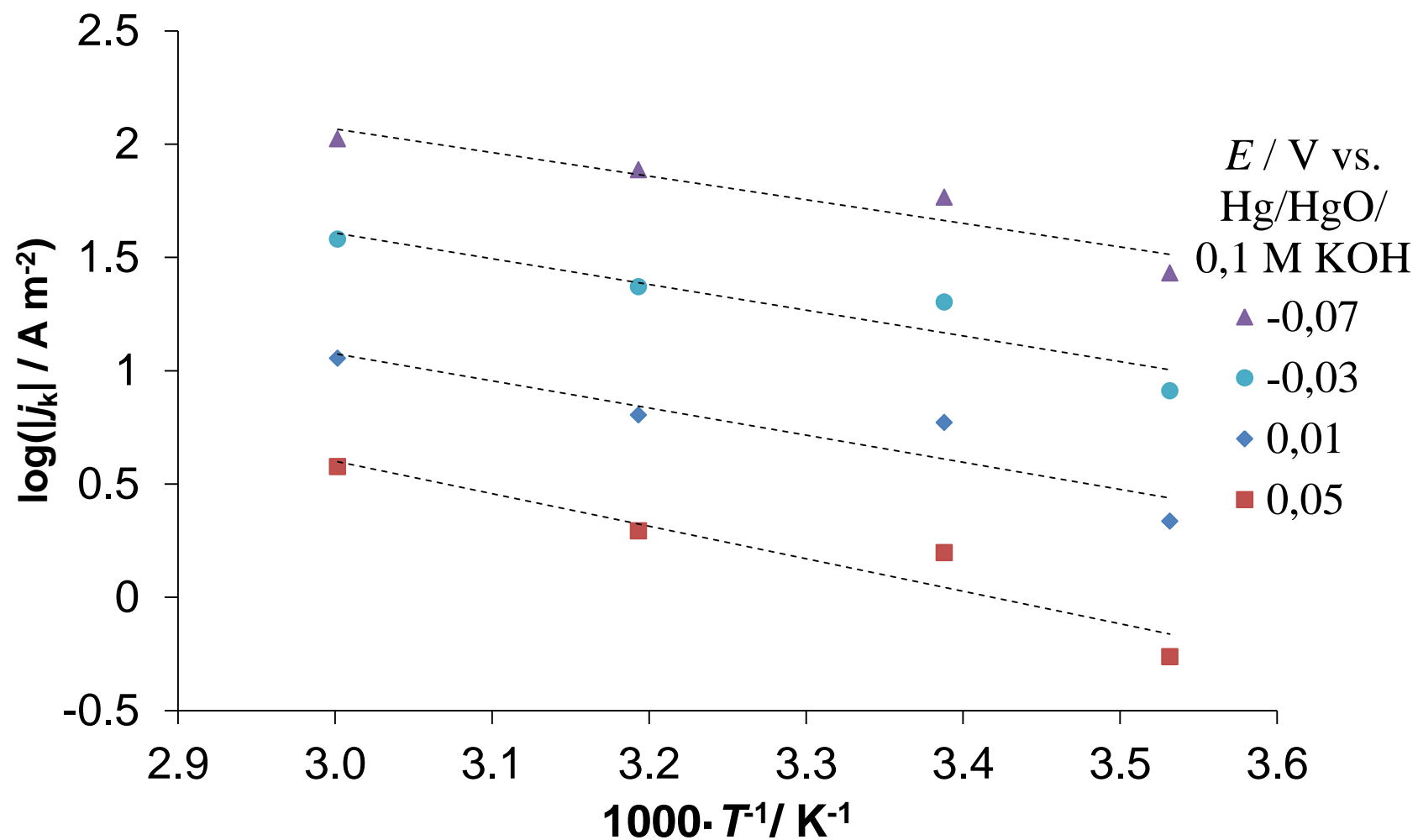
Joonis 20. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalst Pt-C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses pöörlemiskiirusel $\omega = 3000$ pööret/min ja potentsiaali laotuskiirusel $v = 10$ mV/s.



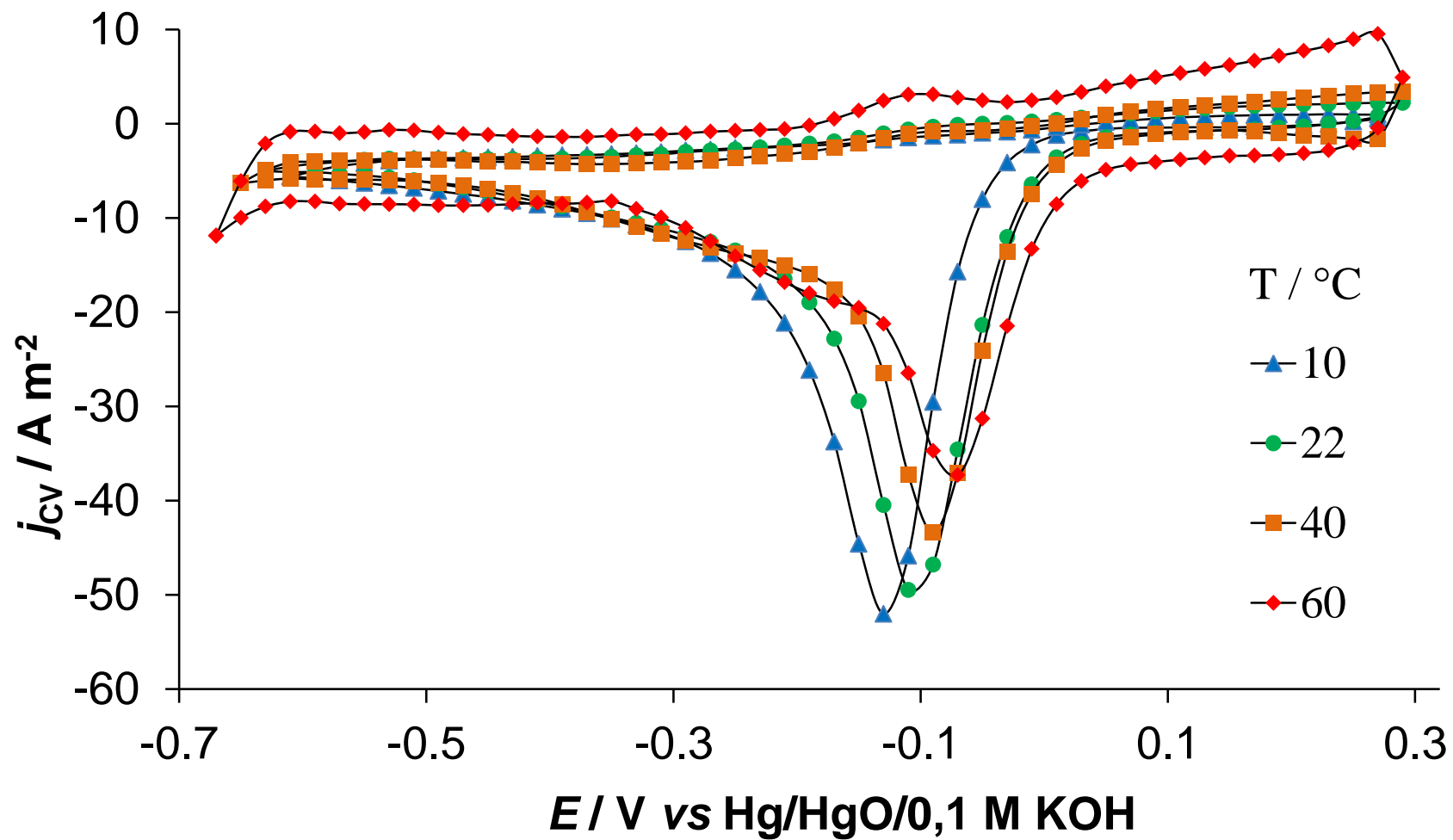
Joonis 21. Pt-C materjali normaliseeritud difusioonlimiteeritud voolutiheduste sõltuvus temperatuurist erinevatel sideaine kontsentratsioonidel (märgitud joonisel) elektroodi potentsiaalil $E = -0,55 \text{ V}$, pöörlemiskiirusel $\omega = 3000 \text{ pöret/min}$ ja potentsiaali laotuskiirusel $v = 10 \text{ mV/s}$.



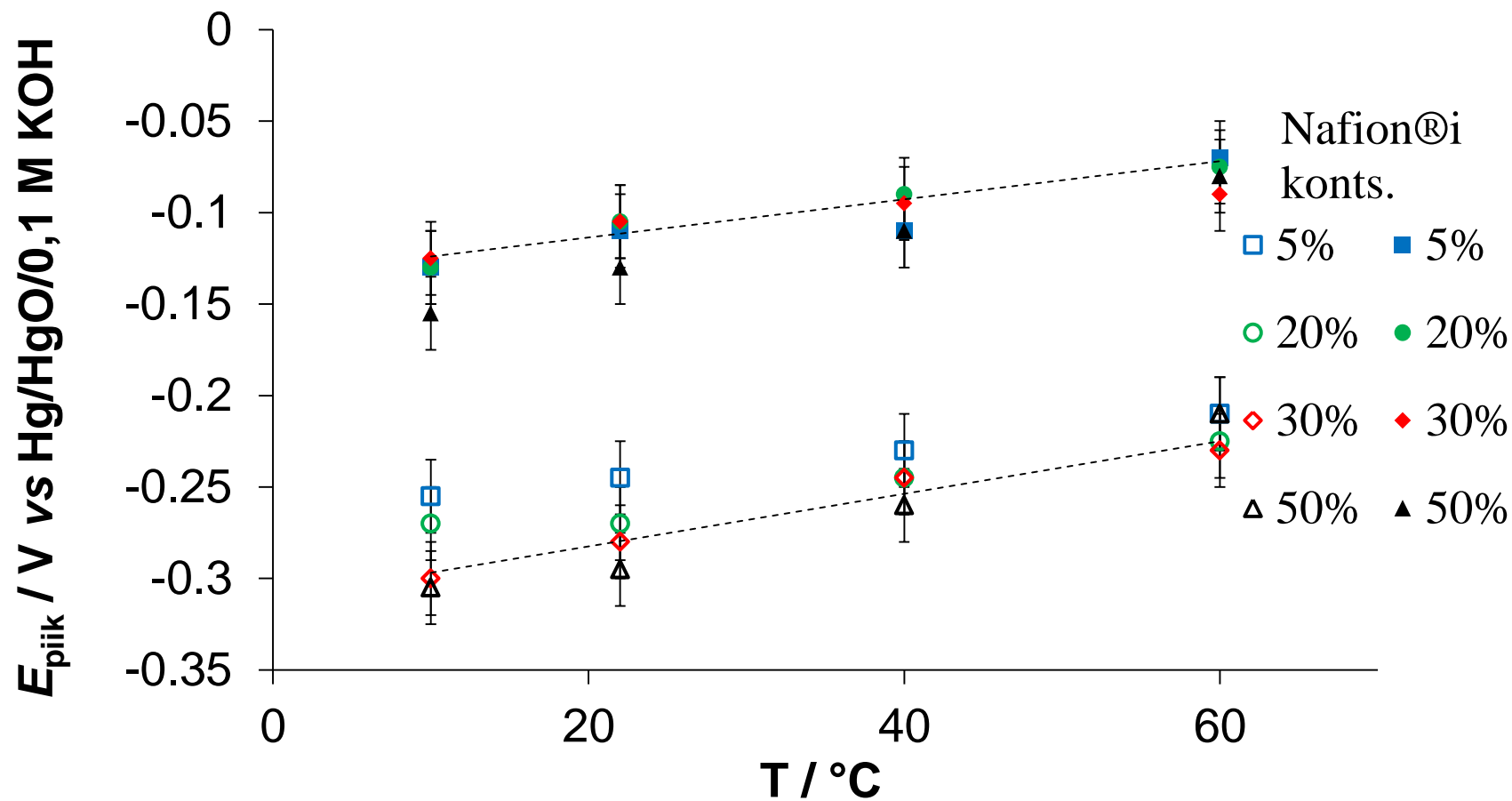
Joonis 22. Konstantsel voolutihedusel ($j = 30 \text{ Am}^{-2}$) mõõdetud potentsiaalide sõltuvus temperatuurist erineva sideaine kontsentratsiooniga (määritud joonisel) materjalidel (toodud joonisel), elektroodi pöörlemiskiirusel $\omega = 3000$ pöör/min ja potentsiaali laotuskiirusel $v = 10 \text{ mV/s}$.



Joonis 23. Arrheniuse sõltuvused erinevatel fikseeritud elektroodi potentsiaalidel (märgitud joonisel) 20%-lise Nafioni sisaldusega Pt-C materjali korral.



Joonis 24. Voolutiheduste sõltuvused elektroodi potentsiaalil Pt-C-ga kaetud elektroodil (sideaine sisaldus 20%) erinevatel temperatuuridel (märgitud joonisel) hapnikuga küllastatud 0,1 M KOH vesilahuses potentsiaali laotuskiirustel $\nu = 50 \text{ mV/s}$ ja pöörlemiskiirusel $\omega = 0$ pöör/min.



Joonis 25. Hapniku redutseerumiskiigi maksimumi potentsiaali sõltuvus temperatuurist erineva sideaine kontsentratsiooniga (märgitud joonisel) materjalidel (toodud joonisel), elektroodi pöörlemiskiirusel $w = 0$ pöör/min ja potentsiaali laotuskiirusel $v = 50$ mV/s.

Lihthtsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks

Mina Vahur Steinberg

(autori nimi)

(sünnikuupäev: 14.06.1991)

annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihthtsentsi) enda loodud teose

NAFION®I KONTSESTRATSIOONI JA TEMPERATUURI MÕJU HAPNIKU
REDUTSEERUMISREAKTSIOONI KINEETIKALE ERINEVATEL
KATALÜSAATORITEL

(lõputöö pealkiri)

mille juhendajad on PhD E. Härk ja PhD R. Jäger,

(juhendaja nimi)

reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;

üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu alates **01.06.2017** kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.

olen teadlik, et nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.

kinnitan, et lihthtsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus, **27.05.2015**